

Synthese und Charakterisierung von Verbindungen mit neuen, binären *Zintl*-Anionen sowie intermetalloiden, heterometallischen Clustern

Kumulative Dissertationsschrift

**zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)**

**dem
Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg
(Hochschulkennziffer 1180)
vorgelegt von**

**Armin Rainer Eulenstein, M. Sc.
aus Frankenberg (Sachsen)**

Marburg, 2019

Erstgutachterin:	Prof. Dr. Stefanie Dehnen
Zweitgutachter:	Prof. Dr. Martin Koch
Promotionsverfahren eröffnet:	15.11.2019
Annahme der Dissertation:	09.12.2019
Disputationstermin:	10.12.2019

Lizenzierung

Das Originaldokument ist vom Publikationsserver der Philipps-Universität Marburg abrufbar.

The original document is available from the Philipps-Universität Marburg publication server.

Internetadresse: <https://archiv.ub.uni-marburg.de/ubfind/>

Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons „Namensnennung – Nicht-kommerziell – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International“ Lizenz.



This work is licensed under a Creative Commons “Attribution-NonCommercial-Share-Alike 4.0 International” license.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung.....	1
1.1 Anfänge der Zintl-Chemie.....	1
1.2 Bindungskonzepte.....	2
1.2.1 Das Zintl-Klemm-Busmann-Konzept (ZKB-Konzept).....	3
1.2.2 Die Wade-Mingos-Regeln.....	5
1.2.3 Quantenchemische Analyse der Bindungsverhältnisse.....	6
1.3 Zintl-Phasen.....	7
1.3.1 Binäre Zintl-Phasen der Gruppe 14.....	8
1.3.2 Binäre Zintl-Phasen der Gruppe 15.....	9
1.3.3 Zintl-Phasen aus Elementen der Gruppen 1, 14 und 15.....	10
1.4 Salze homoatomarer Zintl-Anionen aus Lösungen.....	14
1.5 Salze heteroatomarer Zintl-Anionen aus Lösungen.....	16
1.6 Verbindungen mit intermetalloiden und heterometallischen Clustern.....	20
1.6.1 Begrifflichkeit.....	20
1.6.2 Verbindungen mit binären intermetalloiden Clustern.....	21
1.6.3 Verbindungen mit heterometallischen Clustern.....	25
1.6.4 Verbindungen mit ternären intermetalloiden Clustern.....	28
2 Motivation und Zielsetzung.....	30
3 Kumulativer Teil.....	31
3.1 Main Group Metal-Actinide Magnetic Coupling and Structural Response Upon U^{4+} Inclusion Into Bi, Tl/Bi, or Pb/Bi Cages.....	31
3.2 $K_2Ge_3As_3$: A Narrow Band-Gap Zintl Phase with One-Dimensional Substructure	40
4 Arbeiten im Manuskriptstadium.....	59
4.1 $[K_2Zn_{20}Bi_{16}]^{6-}$: Stabilizing a Metalloid Zn_{12} Unit within a Polymetalide Environment.....	59
4.2 $[Th@Bi_{12}]^{4-}$: How 5f Orbitals Control Intermetalloid Cluster Syntheses.....	80
4.3 $[Nb@As_{11}]^{4-}$: Eine ungewöhnliche endohedrale Clusterstruktur mit 11 Gerüstatomen.....	88
5 Betreute Abschlussarbeiten.....	99
5.1 Studies of the behavior of $K_5Ga_2Bi_4$ in the synthesis of heterometallic clusters..	99
5.2 Umsetzung von Mangan-hexamethyldisilazid mit binären, zu P_4 isoelektronischen Zintl-Anionen.....	103
6 Zusammenfassungen.....	108
6.1 Zusammenfassung in deutscher Sprache.....	108
6.2 Zusammenfassung in englischer Sprache.....	112

7 Literaturverzeichnis.....	114
A Publikationsliste.....	123
B Lebenslauf.....	124
C Zusatzinformationen der Publikationen.....	125
D Zusatzinformationen der Manuskripte.....	161
E Genehmigungen zum Abdruck der Publikationen.....	186

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Zyklische und polyzyklische Polyether, die zur Kationensequestrierung verwendet werden.....	2
Abbildung 2: a) Das P_7^{3-} -Anion in Li_3P_7 . b) Das Substitutionsprodukt $P_7(SiMe_3)_3$	4
Abbildung 3: Ableitung einer quadratischen Pyramide von einem pentagonal bipyramidalen closo-Cluster.	6
Abbildung 4: Ausschnitte aus ausgedehnten Anionenteilverbänden von: a) Rb_5SiAs_3 b) Na_8SnSb_4 c) $K_5As_3Pb_3$ d) $Na_2K_3SnBi_3$ e) Na_5SnSb_3 f) Na_5SiP_3 g) K_2SiP_2	13
Abbildung 5: obere Reihe: Struktur motive homoatomarer Zintl-Anionen der Tetrele. untere Reihe: Struktur motive homoatomarer Polypniktogenidanionen.....	16
Abbildung 6: Struktur motive ausgewählter binärer Zintl-Anionen.....	19
Abbildung 7: Auswahl intermetalloider Cluster mit einer Tetreliid-Clusterschale.....	23
Abbildung 8: Auswahl einiger intermetalloider Cluster mit einer Penteliid-Clusterschale.....	25
Abbildung 9: Auswahl einiger heterometallischer Cluster.....	27
Abbildung 10: Auswahl einiger intermetalloider Cluster mit einer binären-Clusterschale.....	29
Abbildung 11: Strukturen der ersten Actinoid-zentrierten intermetalloiden Cluster...	34
Abbildung 12: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $K_2Ge_3As_3$	42
Abbildung 13: UV/Vis-Spektrum von $K_2Ge_3As_3$	43
Abbildung 14: Bandstruktur (links) und DOS (rechts) von $K_2Ge_3As_3$	44
Abbildung 15: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[K(crypt-222)]_6[Bi_{16}Zn_{20}K_2]$. Gezeigt ist die anionische Einheit $[Zn_{20}Bi_{16}]^{8-}$, die zwei unsequestrierte K^+ -Kationen koordiniert.....	61
Abbildung 16: Ergebnisse der DFT-Rechnungen an $[K_2Zn_{20}Bi_{16}]^{6-}$	62
Abbildung 17: Aufsicht (links) bzw. Frontalansicht (rechts) der molekularen Struktur von $[Th@Bi_{12}]^{4-}$	82
Abbildung 18: Mikroskopische Aufnahme der tiefroten Kristalle aus der Umsetzung von einem Gemisch mit K, As und Nb mit crypt-222 und en.....	89
Abbildung 19: Darstellung des Debye-Waller-Faktors eines Einkristalls von „ $[K(crypt-222)]_2[Nb@As_{11}]_{0,507(3)}[Nb@As_8]_{0,493(3)} \cdot 1,5 \text{ tol}$ “ gegen die Run-Nummer.....	90

Abbildung 20: Die in $[\text{K}(\text{crypt-222})]_2[\text{Nb@As}_{11}]_{0,507(3)}[\text{Nb@As}_8]_{0,493(3)} \cdot 1,5 \text{ tol}$ vertretenen Clusteranionen.....	92
Abbildung 21: Ergebnisse einer massenspektrometrischen Untersuchung einer Lösung von „ $[\text{K}(\text{crypt-222})]_2[\text{Nb@As}_{11}]_{0,507(3)}[\text{Nb@As}_8]_{0,493(3)} \cdot 1,5 \text{ tol}$ “.....	94
Abbildung 22: Infrarot-Schwingungsspektren von Kristallen der Verbindung „ $[\text{K}(\text{crypt-222})]_2[\text{Nb@As}_{11}]_{0,507(3)}[\text{Nb@As}_8]_{0,493(3)} \cdot 1,5 \text{ tol}$ “, sowie von $[\text{K}(\text{crypt-222})]\text{Cl}$ (unten, rote Linie) und crypt-222 (unten, schwarze Linie).....	96
Abbildung 23: Ausschnitte aus den Kristallstrukturen, der von Shangxin Wei hergestellten Verbindungen. Gezeigt sind die Anionen $(\text{Ga}_2\text{Bi}_{16})^{4-}$ (in Ellipsoiddarstellung) (a) und $[\{\text{Bi}_9\{\text{Ru}(\text{cod})\}_2\}_2]^{4-}$	100
Abbildung 24: a) Molekülstruktur des Monoaddukts von $\{\text{Mn}(\text{hmds})\}^+$ an ein Sn/Sb-Gerüst b) Molekülstruktur des entsprechenden Diaddukts, c) im $(\text{Sn}_3\text{Bi}_5)^{3-}$ -Anion, besteht dieselbe Anordnung der Tt und Pn-Atome wie in b).....	104
Abbildung 25: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{K}(\text{crypt-222})]_2[(\text{PbxBi}_8-x)\{\text{Mn}(\text{hmds})\}_2] \cdot \text{thf}$. Gezeigt ist das Anion der Verbindung mit den zwei eng benachbarten Atomkäfigen.....	105

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Beziehung zwischen Clustertyp und Gerüstelektronenzahl für eine Auswahl sehr häufig auftretender Clustertypen.....	6
Tabelle 2: Zusammenstellung der für das System A-Pn bekannten Verbindungen sortiert nach abnehmendem A-Anteil.....	10
Tabelle 3: Bisher bekannte Elementkombinationen, für die zu P ₄ isoelektronische Zintl-Anionen aus en-Lösungen als [A(seq)] ⁺ -Salze kristallisiert werden konnten.....	17

Abkürzungsverzeichnis

18-Krone-6	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadekan
An	Actinoid
crypt-222	4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo-[8.8.8]hexakosan
cod	Cyclooctadien
COHP	Crystal Orbital Hamilton Population
DFT	Dichtefunktionaltheorie
en	Ethylendiamin, trivial für 1,2-diaminoethan
LMO	localized molecular orbitals (Lokalisierte Molekülorbitale)
m/z	Masse zu Ladungsverhältnis
MPA	<i>Mullikens</i> Populationsanalyse
NPA	Natürliche Populationsanalyse
PABOON	population analysis based on occupation numbers (auf Besetzungszahlen basierende Populationsanalyse)
PSE	Periodensystem der Elemente
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SCAN	Strongly-Constrained and Appropriately-Normed (ein meta-GGA-Funktional)
seq	Sequestrierungsmittel
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
ÜM	Übergangsmetall
UV	Ultraviolett (in Bezug auf das elektromagnetische Spektrum)
VIS	visible (sichtbar) (in Bezug auf das elektromagnetische Spektrum)
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Erklärung zur Förderung

Ich wurde während meiner Promotion im Rahmen des Graduiertenkollegs 1782 'Funktionalisierung von Halbleitern' durch die DFG als Kollegiat gefördert.

Erklärung

Ich erkläre, dass eine Promotion noch an keiner anderen Hochschule als an der Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie, versucht wurde.

Ich versichere, dass ich meine vorgelegte Dissertation:

„Synthese und Charakterisierung von Verbindungen mit neuen binären *Zintl*-Anionen sowie intermetalloiden, heterometallischen Clustern“

selbst und ohne fremde Hilfe verfasst, nicht andere als die in ihr angegebenen Quellen oder Hilfsmittel benutzt, alle vollständig oder sinngemäß übernommenen Zitate als solche gekennzeichnet sowie die Dissertation in der vorliegenden oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen in- oder ausländischen Hochschule anlässlich eines Promotionsgesuchs oder zu anderen Prüfungszwecken eingereicht habe.

Marburg,

Armin Rainer Eulenstein

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von November 2015 bis November 2019 unter der Leitung von Prof. Dr. Stefanie Dehnen am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg angefertigt.

1 Einleitung

1.1 Anfänge der *Zintl*-Chemie

Bereits 1891 stellte *Joannis* fest, dass sich bei dem Vermengen von Natrium und Blei in flüssigem Ammoniak die Metalle auflösen und die durch solvatisierte Elektronen blau gefärbte Lösung grün bei Zugabe von Blei und bei Verwendung anderer (Halb-)metalle, beispielsweise Antimons braun färbten.^[1] Anhand von Leitfähigkeitsmessungen wurde durch *Kraus* die ionische Natur der gelösten Stoffe erkannt.^[2] Dies waren bei den Experimenten von *Joannis* die Anionen Pb_5^{4-} bzw. Sb_7^{3-} , welche die charakteristische Färbung verursachten. Die korrekte Zusammensetzung und Ladung wurde allerdings erst später durch *Zintl* aufgeklärt, der auch erste, allerdings falsche Vorschläge zur Geometrie der Teilchen machte.^[3] Er war es auch, der bereits im Jahre 1933 mutmaßte, dass alle schweren Elemente der Gruppen 14-17 in der Lage sind, unter Elektronenaufnahme Polyanionen zu bilden.^[4] In Andenken an die Erkenntnisse *Eduard Zintls* und zu seiner Ehre wurden nach seinem frühzeitigen Ableben fortan alle Phasen des Typs (Erd-)Alkalimetall/mäßig elektronegatives Hauptgruppen(halb)metall als *Zintl*-Phasen bezeichnet.^[5]

Untersuchungen an Phasen dieser Zusammensetzung stellten und stellen hohe Herausforderungen an die Präparationsmethoden. Aufgrund der grundsätzlichen Sauerstoffempfindlichkeit vieler der Produkte und auch mancher der eingesetzten Elemente mussten und müssen alle Arbeiten unter einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden. Anfänglich wurde ausschließlich in flüssigem Ammoniak als Reaktionsmedium gearbeitet. Der Ersatz dieses Lösemittels durch das bei Raumtemperatur handhabbare 1,2-Diaminoethan (Ethylendiamin, en) durch *Kummer* und *Diehl* brachte durch mildere Reaktionsbedingungen starke Arbeitserleichterungen.^[6] *Strähle*, *Kummer* und *Diehl* waren es auch, die die erste röntgenografische Untersuchung einer Verbindung mit *Zintl*-Anionen durchführten.^[7]

Allgemein ist das Radienverhältnis dieser Polyanionen und der viel kleineren Kationen für eine Kristallisation sehr ungünstig. Mit der Entwicklung und dem Einsatz von Kationensequestrierungsreagentien konnte die Größe der Ionen einander angeglichen werden was eine optimalere Packung im Kristall dieser ionischen Verbindungen ermöglichte. Zwei der am meisten eingesetzten Reagentien zur Sequestrierung von (Erd-)Alkalimetallionen sind in Abbildung 1 gezeigt. Als Chelatliganden für Alkalimetallionen zur Kristallisation von Verbindungen mit *Zintl*-Ionen wurden diese intensiv

von der Gruppe um Corbett verwendet, die die Struktur zahlreicher Zintl-Ionen aufklären konnten.^[8]



Abbildung 1: Zyklische und polyzyklische Polyether, die zur Kationensequestrierung verwendet werden. a) 18-Krone-6 und b) crypt-222.

Seitdem konnte die Chemie von und mit Zintl-Anionen in Lösung durch die Arbeit mehrerer Forschergruppen entschieden weiterentwickelt werden. Besonders die Umsetzung von Lösungen mit Zintl-Anionen und Übergangsmetallkomplexen öffnete in den vergangenen Jahren den Zugang zu neuen Forschungsfeldern, in denen noch zahlreiche Erkenntnisse ihrer Entdeckung harren.^[9]

Aber auch Zintl-Phasen, selbst demnach Festkörper, in denen nur (Erd-)Alkalimetalle/Yb/Eu und Hauptgruppenelementatome der Gruppen 13 bis 15 ab der dritten Periode vorliegen, sind Gegenstand intensiver Forschung. Diese werden zur potentiellen Anwendung als Thermoelektrika^[10] oder als Supraleiter diskutiert,^[11] und zeigen interessante magnetische Eigenschaften.^{[12], [13]} Der Einsatz neuartiger Reaktionsmedien, beispielsweise ionischer Flüssigkeiten, werden mit Erfolg erprobt, wie die Entdeckung des Germaniumallotrops Ge *cF*136 nach Oxidation von Na₄Ge₉ in ionischer Flüssigkeit zeigt.^[14]

1.2 Bindungskonzepte

Unter dem Begriff der Zintl-Ionen werden eine Vielzahl unterschiedlicher Spezies zusammengefasst, die von einzelnen, negativ geladenen Atomen in ausgedehnten Festkörperstrukturen (wie nur von Kationen umgebene nackte Si-Atome in Ca₅Si₃),^[15] homo- und heteroatomare Polyanionen in ausgedehnten Festkörpern (vgl. Kapitel 1.3) oder Moleküllkristallen (vgl. Kapitel 1.4) bis hin zu heterometallischen (vgl. Kapitel 1.6.3) und intermetalloiden Clustern (vgl. Kapitel 1.6.2) reichen.

So vielfältig wie die unterschiedlichen Verbindungen ist auch die Natur der Bindung in diesen. Zur Beschreibung und zum Verständnis derselben kommen eine Reihe von Methoden zum Einsatz, die im Folgenden beschrieben werden. Es handelt sich hierbei allerdings um vereinfachte Modelle. Für das umfassende Verständnis sind quan-

tenchemische Rechnungen notwendig, wobei es mithilfe der Molekülorbitaltheorie möglich ist, ein sehr umfassendes Bild davon zu bekommen, was diese Verbindungen im Inneren zusammenhält. Dieses Mittel ist allerdings erst seit wenigen Jahrzehnten in breiter Anwendung und erfordert eine aufwendige, häufig kostenintensive Einzelfallanalyse, die in den ersten Jahrzehnten der *Zintl*-Chemie nicht durchführbar war. Stattdessen wurden frühzeitig die einfacheren Modelle entwickelt, beziehungsweise aus anderen Bereichen der Chemie adaptiert. Für eine ganze Reihe von Molekülen können damit sinnvolle Vorhersagen zur Bindungssituation gemacht oder Interpretationen derselben gegeben werden.

Zu diesen einfachen Methoden gehört das Konzept der Pseudo-Elemente nach *Zintl*, *Klemm* und *Busmann* und die von den Boranen übernommenen *Wade-Mingos*-Regeln. Im Folgenden werden zunächst diese einfachen Modelle und abschließend die Möglichkeiten der Molekülorbitaltheorie vorgestellt.

1.2.1 Das *Zintl-Klemm-Busmann*-Konzept (ZKB-Konzept)

Dass die Reaktivität von Elementen hauptsächlich von Zahl und Natur ihrer Valenzelektronen abhängt, bildet die Basis für das nach *Zintl*, *Klemm* und *Busmann* benannte Konzept.^{[16], [17]} Es wird angenommen, dass die Aufnahme von n Elektronen durch ein Atom der Gruppe Z dazu führt, dass es sich bezüglich seines Bindungsverhaltens wie ein Atom eines Elements der Gruppe $Z + n$ verhält. In gleichem Maße führt eine analog ausgeführte Oxidation dazu, dass es sich wie ein Atom eines Elements der Gruppe $Z - n$ verhält. Dieses Verhalten ist der Grund dafür, warum häufig auch der Begriff Pseudo-Element-Konzept für diese Herangehensweise verwendet wird. Oft entsprechen sogar die resultierenden Struktur motive dann denen eines Elements der benachbarten Gruppe. Die Periode ist dabei weniger von Belang. Teilchen, die sich nach diesem Konzept beschreiben lassen, sind zumeist elektronenpräzise Spezies. Alle beteiligten Atome erreichen dabei die Oktettkonfiguration.

Ein klassisches Beispiel zur Anwendung dieser Methode an einem ausgedehnten Festkörper ist der Aufbau des Anionenteilgitters in NaTl. In dieser *Zintl*-Phase nehmen die Tl-Atome die Valenzelektronen der Na-Atome auf und bilden eine 3D-Struktur. Ihre Anordnung entspricht den C-Atomen im Diamant. Die Tl-Atome der Gruppe 13 verhalten sich also durch die Aufnahme eines Elektrons ($13 + 1 = 14$) wie das Gruppe 14-Element C. Das direkt benachbarte Element Pb wird nicht imitiert (Pb ist metallisch und kristallisiert in der kubisch dichtesten Packung).

1.2.1 Das Zintl-Klemm-Busmann-Konzept (ZKB-Konzept)

Auch die Strukturen molekularer Anionen können mit dieser Methode interpretiert werden, wie exemplarisch am Beispiel des *Zintl*-Anions P_7^{3-} demonstriert wird: Dieses Anion liegt beispielsweise in Li_3P_7 vor,^[18] aus dem es durch Zugabe von hochpolaren Lösemitteln wie en in Lösung gebracht werden kann. Das Strukturmotiv ist in Abbildung 2a gezeigt und wird nach dem Vorbild des entsprechenden Kohlenwasserstoffs Nortricyclan-Typ genannt. Unter der Annahme eines vollständigen Elektronentransfers vom Alkalimetall zum Phosphor hat der P_7 -Käfig drei Elektronen aufgenommen. Tatsächlich finden sich vier Atome, die wie für Atome der Gruppe 15 typisch dreibindig sind, und drei Atome, die nur zwei Bindungen zu den nächsten Nachbarn aufweisen. Diese drei Atome verhalten sich wie Atome der Gruppe 16, die durch Ausbildung von zwei 2e2z-Bindungen ein Elektronenoktett erreichen. Es kann also nach dem ZKB-Konzept angenommen werden, dass die negative Ladung an diesen Atomen lokalisiert ist. Tatsächlich wird dies durch experimentelle Ergebnisse bestätigt, da Elektrophile ausschließlich diese Positionen angreifen.^[19] Beispielhaft kann dies am Produkt der Reaktion von Li_3P_7 mit $SiMe_3Cl$ verfolgt werden. Im Zuge einer Salzmetathese wird $P_7(SiMe_3)_3$ als neutrales Produkt erhalten,^[20] welches in Abbildung 2b gezeigt ist. Die Substitution erfolgt, wie vorhergesagt, an den zweibindigen Positionen.

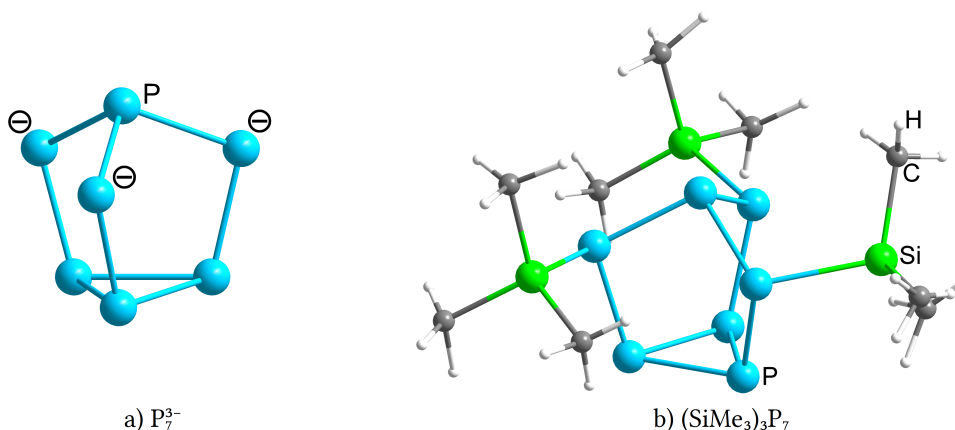


Abbildung 2: a) Das P_7^{3-} -Anion in Li_3P_7 .^[18] b) Das Substitutionsprodukt $P_7(SiMe_3)_3$.^[20]

Wie dieses Beispiel demonstriert, ist die Zuweisung der Ladung anhand der Bindigkeit außerordentlich nützlich, um die Verteilung der Ladung in solchen Ionen und dadurch mögliche Reaktivitäten vorhersagen zu können.

Das P_7^{3-} -Anion stellt ein typisches Beispiel für ein elektronenpräzises Molekül dar, dessen Aufbau und Bindungsverhältnisse gut mit dem ZKB-Konzept erklärt werden kann. Bei Cluster-Molekülen, in denen Delokalisation der bindenden Elektronen auftritt, ist dies nicht der Fall, etliche Spezies können aber gut mit den *Wade-Mingos*-Regeln rationalisiert werden.

1.2.2 Die Wade-Mingos-Regeln

Die im vorangegangenen Kapitel erwähnten Cluster werden als elektronenpräzise bezeichnet, da die Anzahl ihrer bindenden Elektronenpaare der Anzahl der Kanten der Cluster entspricht, und somit alle Gerüstelektronen für kovalente Bindungen verwendet werden. Addiert man zu diesen Gerüstelektronen die freien Elektronenpaare, ergibt sich die Anzahl der Valenzelektronen im Cluster. Für zahlreiche, in den nächsten Kapiteln noch zu beschreibende Cluster kann die Natur der Bindung mit lokalisierten Zweizentren-Zweielektronenbindungen (2e2z) über den Polyederkanten alleine nicht ausreichend beschrieben werden. Hier müssen Mehrzentrenbindungen berücksichtigt werden und die Bindung im Cluster bekommt eine delokalisierte Natur. Die anhand der Borane entwickelten und später erweiterten *Wade-Mingos-Regeln*,^{[21], [22]} lassen sich auf deltaedrische Clustergerüste anwenden. Sie verknüpfen Clustertyp mit der Anzahl an Gerüstelektronen. Die Aussagekraft dieser Regeln werden im Folgenden exemplarisch demonstriert.

Die Grundaussage ist, dass ein geschlossenes (*closo*-)Deltaeder insgesamt $4n + 2$ Clustervalenzelektronen (cve) benötigt. Dabei entspricht n der Anzahl an Vertexatomen. Von diesen cve werden $2n + 2$ Elektronen für die Bindungen im Cluster benötigt, was demnach der Zahl der Gerüstelektronen entspricht. Die übrigen $2n$ Elektronen stehen für *exo*-Bindungen bzw. freie Elektronenpaare zur Verfügung. Es lässt sich so eine Beziehung zwischen Gerüstelektronen und der Geometrie des Clusters herstellen. Die Gerüstelektronenzahl beschreibt bei einer bestimmten Anzahl an Vertexatomen, wieviele Ecken eines Mutter-Deltaeders entfernt wurden, um zur tatsächlich eingenommenen Struktur zu finden. In Tabelle 1 wird diese Beziehung an häufig auftretenden Clustertypen dargestellt und durch Beispiele illustriert.

Der Zusammenhang soll am homoatomaren Polyanion Ge_5^{4-} verdeutlicht werden. Das Anion gehört mit $2n + 4$ Gerüstelektronen ($n = 9$) zu den *nido*-Clustern. Die entsprechende *closo*-Struktur wäre die eines zehn-atomigen Deltaeders in Form eines zweifach überkappten quadratischen Antiprismas. Kappt man eine Ecke, so erhält man die gefundene Struktur eines einfach überkappten quadratischen Antiprismas wie es in Abbildung 5c gezeigt ist. Der Vertreter eines *closo*-Clusters, Pb_5^{2-} , das eine Bipyramide mit dreieckiger Grundfläche bildet, ist in Abbildung 5b gezeigt.

Wie die Clustertypen mit den zugehörigen *closo*-Käfigen in Verbindung stehen, kann dem Beispiel des Sn_5^{6-} -Anions entnommen werden. Dieses nimmt die Form einer quadratischen Pyramide an. Ein Vergleich mit den eben vorgestellten Zählregeln ergibt einen *arachno*-Käfig. Es müssen also vom entsprechenden *closo*-Typ gedanklich zwei Ecken abgeschnitten werden. Wie in Abbildung 3 gezeigt, kann dies durch Kap-

pen zweier Ecken einer pentagonalen Bipyramide mit nachfolgender leichter Relaxation der Struktur geschehen.

Tabelle 1: Beziehung zwischen Clustertyp und Gerüstelektronenzahl für eine Auswahl sehr häufig auftretender Clustertypen.

Clustertyp	Gerüstelektronenzahl (GE)	Beispiel	GE des Beispiels	Referenz
closo	$2n+2$	Pb_5^{2-}	$2 \cdot 5 + 2 = 12$	[23]
nido	$2n+4$	Ge_5^{4-}	$2 \cdot 9 + 4 = 22$	[24]
arachno	$2n+6$	Sn_5^{6-}	$2 \cdot 5 + 6 = 16$	[25]

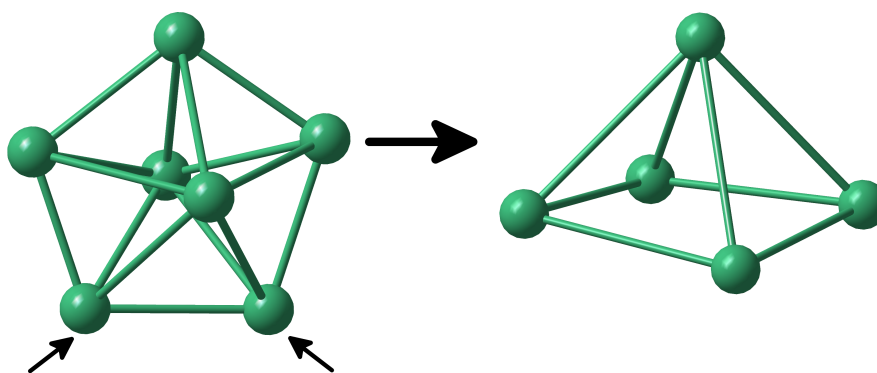


Abbildung 3: Ableitung einer quadratischen Pyramide von einem pentagonal bipyramidalen *closo*-Cluster. Werden zwei Ecken abgeschnitten wird der *arachno*-Käfig erhalten. Die quadratisch pyramidale Form wird beispielsweise vom Zintl-Ion Sn_5^{6-} angenommen.^[25]

Die *Wade-Mingos*-Regeln können wertvolle Vorhersagen für polyedrische Cluster liefern, die (hauptsächlich) von Dreiecksflächen begrenzt werden. Für viele Beispiele können diese zur Verifizierung struktureller Überlegungen und Messdaten genutzt werden.

1.2.3 Quantenchemische Analyse der Bindungsverhältnisse

Obwohl die beiden vorgestellten Methoden hilfreich zur Interpretation experimenteller Daten sein können, sind es lediglich einfache Modelle, die für viele Beispiele keine ausreichenden Aussagen liefern. Um die Bindungssituation in solchen Clustern umfassend verstehen zu können, werden daher seit Jahren quantenchemische Untersuchungen angestellt, deren Komplexität und Aussagekraft über die Jahre mit der zunehmenden Rechenleistung ebenfalls angestiegen ist.

1.2.3 Quantenchemische Analyse der Bindungsverhältnisse

Eine Geometrieoptimierung ist der Ausgangspunkt für alle weiteren Analysen. Hier kann das Ergebnis einer Messung (typischerweise einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse) mit dem der Berechnung verglichen werden. Eine gute Übereinstimmung mit quantenchemisch ermittelten Strukturparametern stellt eine zuverlässige Verifikation der Messdaten einerseits und der Berechnungsmethode andererseits dar.

Um Bindungssituationen einschätzen zu können, kann häufig schon die Betrachtung lokalisierter Molekülorbitale (LMOs) am optimierten Modell eine Aussage darüber treffen, wie die einzelnen Atome eines Clusters miteinander in Wechselwirkung stehen. Dazu werden die Orbitalbeiträge und räumliche Ausdehnung betrachtet, was eine Einschätzung darüber ermöglicht, ob kovalente oder ionische Wechselwirkungen vorliegen, oder ob Mehrzentrenbindungen diskutiert werden müssen. Ergänzend werden Bindungsanalysen wie die Natürliche Populationsanalyse (NPA), Mulliken-Populationsanalyse (MPA) oder die Populationsanalyse basierend auf Besetzungszahlen (PA-BOON), eingesetzt. Daraus können die (relative) Ladung einzelner Atome, die Anzahl gemeinsamer Elektronen zwischen Atomen (also Elektronen in Bindungen) und auch Mehrzentrenanteile abgeleitet werden.

Quantenchemische Methoden sind sehr wertvolle Werkzeuge, die inzwischen ausgiebig zum Verständnis der Bindungssituationen genutzt werden. Dass dies zutrifft, lässt sich zum Beispiel daran erkennen, dass diese in allen in dieser Arbeit vorgestellten Arbeiten (Kapitel 3.1 - 5.2) zur Rationalisierung der Bindungsverhältnisse zum Einsatz kamen.

1.3 *Zintl*-Phasen

Beschränkte sich der Begriff der *Zintl*-Phasen ursprünglich auf Verbindungen mit (Erd-)Alkalimetallanteil, wird der Begriff heute weiter gefasst und auch für Verbindungen der Elemente Ytterbium und/oder Europium in Kombination mit mäßig elektronegativen Hauptgruppen(halb)metallen verwendet, da erstere ebenfalls in der Lage sind, ihre Valenzelektronen vollständig an den Bindungspartner zu übertragen. Diese Phasen markieren den Übergang zwischen Ionen- und Metallbindung und zeigen häufig Eigenschaften von Halbleitern.

Die Feststoffe können im Extremfall als ionische Verbindungen des Typs $M_x^{m+}E_y^{n-}$ beschrieben werden. (M = elektropositiveres Metall als E, E = Hauptgruppenelement der Gruppen 13 bis 15).^[26] Während die Anionenstruktur in binären Phasen mit Gruppe 13-Elementen zumeist typischen Festkörperstrukturen mit unendlich ausgedehnten Anionen-Substrukturen entspricht (wie beispielsweise im NaTl), findet man in Phasen

der Gruppen 14 oder 15 sehr häufig molekulare Anionenstrukturen wie E_4 -Tetraeder in NaSi und RbGe, E_2 -Hanteln oder sogar einzelne Atome in Ba_5Pb_3 ,^[27] Ca_5Si_3 ,^[15] oder isolierte Si_{10} -Einheiten in SrSi. All diese Anionen, unabhängig ob diese in Lösung oder im Festkörper vorliegen, nennt man entsprechend *Zintl*-Anionen.^[5]

Für Folgechemie werden Anionen aus *Zintl*-Phasen herausgelöst, zumeist unter Abfangen der Kationen mit einem Sequestrierungsmittel (vgl. Kapitel 1.1). Dies ist allerdings nicht für alle *Zintl*-Phasen möglich. Im Speziellen gilt dies nur für Phasen mit einwertigen Kationen und *p*-Block Elementen der Gruppen 14 und 15. Binäre Phasen mit Trielen sind ebenfalls unlöslich, da deren Anionen eine zu hohe Ladung tragen um in Lösung beständig zu sein. Durch Beimischung von Elementen der Gruppen > 13, kann die Ladung reduziert werden, was zu löslichen Anionenstrukturen führt.^[28] *Zintl*-Phasen, in denen Trielatome vorliegen, wurden bereits in einer umfassenden Übersichtsarbeit behandelt. Sie werden im Folgenden nicht berücksichtigt.^[8] Dasselbe gilt für die große Mehrzahl der Phasen, die unlöslich sind und daher für eine Folgechemie nicht in Frage kommen.

Wie bereits unter 1.1 beschrieben, beschränkte sich die anwendungsorientierte Forschung lange Zeit auf *Zintl*-Phasen, die keine Alkalimetalle enthalten. Dies ist vorrangig auf die höhere Hydrolysestabilität dieser Phasen zurückzuführen. Es ist allerdings anzunehmen, dass sich solche Arbeiten zunehmend auch auf die im Folgenden besprochenen, diffizilen Verbindungen mit Alkalimetallen ausweiten werden. Auch in dieser Arbeit wurde ein erster Beitrag dazu geleistet (vgl. die unter 3.2 vorgestellte Veröffentlichung).

1.3.1 Binäre *Zintl*-Phasen der Gruppe 14

Die für Reaktivitätsstudien interessanten Phasen sind solche, die Tt_4^{4-} bzw. Tt_9^{4-} -Anionen enthalten (vgl. dazu Kapitel 1.4). Die tetraedrisch gebauten Tt_4^{4-} -Anionen sind zu P_4 isoelektronisch und können nach dem Pseudo-Element-Konzept verstanden werden (vgl. Kapitel 1.2.1). Sie existieren für die Elemente Si-Pb, aber nicht für C.

Während in den Verbindungen A_4Tt_4 ^{[29], [30], [31], [32], [33]} isolierte Tt_4^{4-} -Anionen und in A_4Tt_9 ($Tt = Ge-Pb$)^{[34], [35]} die in Abbildung 5 b gezeigten Tt_9^{4-} -Anionen vorliegen, existieren in der Serie der Verbindungen $A_{12}Tt_{17}$ ($Tt = Si-Sn$)^{[35], [34], [36]} beide Anionenarten im Verhältnis 2:1 nebeneinander. Vor allem die neunatomigen Ionen wurden vielfältigst ein- und umgesetzt, da diese im Gegensatz zu den tetraedrisch gebauten Tt_4^{4-} -Anionen eine hohe strukturelle und elektronische Flexibilität aufweisen, und sich die entsprechenden Phasen zumeist gut in en lösen lassen. Eine Einschränkung gilt allerdings für

das Element Si, dessen Phasen nicht in en löslich sind. Es ist in diesem Fall ein vergleichsweise hoher Aufwand nötig, um Reaktivitätsstudien zu betreiben, und meist fungieren die eingesetzten Silicide lediglich als Liganden in Koordinationsverbindungen,^[37] eine Umlagerung zu Clustergerüsten wurde bisher nicht beobachtet.

1.3.2 Binäre Zintl-Phasen der Gruppe 15

Die Chemie der Pniktogenide ist durch das Bestreben bestimmt, elektronenpräzise Cluster mit lokalisierten 2e2z-Bindungen zu bilden. Dies findet sich in den für die Umsetzungen verwendeten Phasen wieder. Die für die leichten Homologen P und As wichtigsten Verbindungen sind die Serien A_3Pn_7 ($Pn = P-Bi$) und A_3Pn_{11} ($Pn = P-Bi$). Hier liegen isolierte Pn_7^{3-} bzw. Pn_{11}^{3-} -Anionen vor, die sich aus den Festkörpern lösen lassen und diese Lösungen für Umsetzungen zur Verfügung stehen. Insbesondere für P existiert eine reiche Chemie sowohl an elektrophilen Additionsprodukten, Übergangsmetalladdukten aber auch Aktivierungsreaktionen bei denen Fragmentierung oder Umorganisation der Strukturen einsetzt.^[19] Meist bleibt allerdings das Clustergerüst intakt und die Reaktion findet lediglich unter Beteiligung der formell negativ geladenen Atomen der Käfige statt. Die Folgechemie der schwereren Homologen ist nur für $Pn = As$ umfangreich. Für $Pn = Sb$ gibt es einige Funktionalisierungsprodukte, Salze von Bi_7^{3-} und Bi_{11}^{3-} konnten bisher nicht weiter umgesetzt werden.

Waren die Anionen in den bisher beschriebenen Verbindungen im Mittel nur leicht reduziert, wurden für Reaktionen mit den höheren Homologen Sb und Bi eher Verbindungen mit einem höheren Alkalimetallanteil eingesetzt. Dies trifft besonders auf die Serie von Verbindungen der Zusammensetzung A_5Pn_4 zu, in der Pn_4^{4-} -Ketten und ein delokalisiertes Elektron pro Formeleinheit vorliegen ($Pn = As-Bi$)^{[38], [39]} mit denen interessante intermetalloide und heterometallische Cluster hergestellt wurden (vgl. Kapitel 1.4–1.5). Während Verbindungen der Stöchiometrie A:Pn von 5:4 für die Elemente P-Bi bekannt sind, existiert für Bi zudem die Phase A_3Bi_2 ,^[40] aus der Bi_2^{2-} -Anionen gelöst werden können, die dann zum Beispiel zum Einsatz als Ligand zur Verfügung stehen.^[41]

Eine weitere Erhöhung des Alkalimetallanteils führt zu Verbindungen der Stöchiometrie 3:1.^{[42], [43], [44]} A_3Pn wird häufig als Quelle für isolierte Pn-Atome eingesetzt. Hier liegen atomare Pn^{3-} -Ionen vor, die Pn-Atome sind maximal reduziert. Das andere Ende der Phasenzusammensetzung A-Pn wird von APn markiert, in der 1D- $\{Pn\}$ -Kettenstrukturen ähnlich derjenigen in elementarem Se/Te vorliegt.^{[45], [46], [47], [48]} Außerdem existiert die kubische Laves-Phase ABi_2 mit einem 3D-Polyanionennetzwerk.^{[42], [49]} Tabelle 2 fasst das System A-Pn zusammen.

Tabelle 2: Zusammenstellung der für das System A-Pn bekannten Verbindungen sortiert nach abnehmendem A-Anteil.

Stöchiometrie A _x Pn	A:P	Pn _x ^{q-} -Anionen in den Festphasen	in [A(seq)] ⁺ -Salzen extrahierbare Anionen
A ₃ Pn	3:1	Pn ³⁻ [42], [43], [44]	–
A ₃ Bi ₂	1,5:1	Bi ₂ ²⁻ [40]	Bi ₂ ²⁻ [40] und Pn ₄ ²⁻ [50]
A ₅ Pn ₄	1,25:1	Pn ₄ ⁴⁻	Pn ₄ ²⁻ [50]
APn	1:1	$\frac{1}{\infty} \{ (\text{Pn})^- \}$ [45], [46], [47], [48]	–
ABi ₂	0,5:1	–	Pn ₄ ²⁻ (geringe Ausbeute) [42], [49]
A ₃ Pn ₇	0,43:1	Pn ₇ ³⁻ [51], [18], [46]	Pn ₇ ³⁻ [52]
A ₃ Pn ₁₁	0,27:1	Pn ₁₁ ³⁻ [53]	Pn ₁₁ ³⁻ [54]

1.3.3 Zintl-Phasen aus Elementen der Gruppen 1, 14 und 15

Im Gegensatz zu binären Phasen besteht bei ternären Phasen, zumindest im System A-Tl-Pn, das Problem, dass Phasendiagramme größtenteils unbekannt sind. Das vorhandene Wissen setzt sich aus wenigen Berichten zu Einkristallstrukturanalysen einzelner Verbindungen zusammen. Aufgrund der Möglichkeit, bei den meist eingesetzten Hochtemperatur-Festkörpersynthesen Gemische aus binären und ternären Verbindungen zu erhalten, folgt die Schwierigkeit der gezielten Isolierung einzelner definierter Verbindungen. Dies erschwert die Suche nach geeigneten Ausgangsverbindungen für extrahierbare *Zintl*-Ionen. Für eine mögliche Extraktion kommt hinzu, dass bisher keine Verbindung mit vorgeformten Anionen beschrieben wurde, deren Anionensubstruktur nach der Extraktion unverändert geblieben wäre. Es sind vielmehr Bindungsbrüche und -neubildungen notwendig, die dann in den gelösten (binären) *Zintl*-Anionen resultieren.^[55]

Exemplarisch soll im Folgenden die Strukturvielfalt am Beispiel des Systems A-Tl-Pn vorgestellt werden, insbesondere aufgrund der thematischen Nähe zu der in Kapitel 3.2 beschriebenen Verbindung. Dieses System umfasst derzeit *circa* 40 Vertreter, von denen die meisten in isostrukturelle Serien eingeordnet werden können.

In Abgrenzung von den weiterhin zu diskutierenden Verbindungen seien zuerst die Phasen des Lithiums genannt, die nicht nach dem *Zintl*-Konzept beschrieben werden können. Hierzu gehören neben der *Häusler*-Phase Li₂SnSb^[56] die im Antifluoritgitter

1.3.3 Zintl-Phasen aus Elementen der Gruppen 1, 14 und 15

kristallisierenden Verbindungen der Zusammensetzung Li_5TtPn_3 ($\text{Tt} = \text{Si-Sn}$; $\text{Pn} = \text{N-As}$) die aufgrund Ihres Aufbaus aus dichtest gepackten Ionen keine Extraktionsfähigkeit erwarten lassen.^{[57], [58], [59]} Es existieren tatsächlich neben der Strukturbestimmung auch keine weiteren Studien zu diesen Verbindungen. Setzt man statt Li ein größeres Alkalimetall als Kation ein, erhält man neue Verbindungen derselben Stöchiometrie, die eine vollkommen andere Struktur aufweisen.

Die zum Carbonat-Ion isostrukturellen und isoelektronischen Ionen $(\text{TtPn}_3)^{5-}$ (Abbildung 4a) treten nur in Phasen mit großen Kationen der Zusammensetzung A_5TtPn_3 ($\text{A} = \text{Rb-Cs}$; $\text{Tt} = \text{Si, Ge}$; $\text{Pn} = \text{P, As}$) auf.^{[60], [61], [62]} Circa 30 Jahre nach der Entdeckung dieser Verbindungen konnte durch Reaktionen mehrerer Zintl-Phasen in flüssigem Ammoniak auch das analoge $(\text{SnBi}_3)^{5-}$ -Anion als Ammoniat erhalten werden.^[63] Bei Verwendung von K^+ als Gegenion ist eine zusätzliche Sequestrierung der Kationen zur Kristallisation nicht notwendig; die Isolierbarkeit und Verwendung solcher Lösungen bleibt aber vorerst auf flüssigen Ammoniak als koordinierendes Reaktionsmedium beschränkt.

Die weitaus größte Gruppe an Verbindungen in diesem System enthält Tt-zentrierte TtPn -Tetraeder als Baueinheit. Diese können isoliert als *ortho*-Anion $(\text{TtPn}_4)^{8-}$ wie in Na_8SnSb_4 ^[64] (Abbildung 4b) vorkommen und kondensieren bei geringerem Ladungsangebot in unterschiedlicher Weise. So bilden sich „oligomere“ Einheiten in Form kantenverknüpfter Doppeltetraeder $(\text{Tt}_2\text{Pn}_6)^{10-}$, wie in den Verbindungen Na_5SiP_3 ,^{[65], [66]} $\text{Na}_2\text{K}_3\text{SnAs}_3$ ^[67] und isostrukturellen Analoga (Abbildung 4f). In anderen Fällen entstehen bei gleicher Stöchiometrie „polymere“ Anionenteilstrukturen, die im Falle von Na_5SnSb_3 ^[68] aus Ketten eckenverknüpfter Tetraeder bestehen, bei denen die Wiederholeinheit nach vier Tetraedern erreicht wird (Abbildung 4e). Bei $\text{Na}_2\text{K}_3\text{SnBi}_3$ ^[69] wird die Wiederholeinheit ebenfalls aus Ketten eckenverknüpfter Tetraeder aufgebaut, die aber in Zickzack-Manier zueinander angeordnet sind (Abbildung 4d).

Bei weitergehender Verringerung des Alkalimetallanteils kommt es zur Kondensation der tetraedrischen Baueinheiten über die Kanten. In Verbindungen der Stöchiometrie 2:1:2 sind tetraedrische TtPn_4 -Einheiten wie in SiS_2 *trans*-kantenverknüpft und bilden so anionische Ketten $\frac{1}{\infty} \{(\text{TtPn}_2)\}^-$, die für die Elementkombinationen $\text{A} = \text{K, Rb, Cs}$; $\text{Tt} = \text{Si-Sn}$; $\text{Pn} = \text{P, As}$ beobachtet wurden (Abbildung 4g).^{[70], [71], [72]}

In derselben Stöchiometrie wird in Na_2SnAs_2 ^[73] ein weiteres Verknüpfungsmuster realisiert, bei dem vier eckenverknüpfte TtPn_4 -Tetraeder zu P_4O_{10} isostrukturelle Einheiten bilden, die durch weitere Verknüpfung ein dreidimensionales Raumnetz bilden.

Neben den eben beschriebenen Serien isostruktureller Phasen unterschiedlicher Elementzusammensetzung existieren auch vereinzelte Beispiele für Stöchiometrien, die

1.3.3 Zintl-Phasen aus Elementen der Gruppen 1, 14 und 15

bisher nur für eine bestimmte Elementkombination realisiert werden konnte. So liegen in $\text{K}_5\text{As}_3\text{Pb}_3$ kronenförmige $(\text{As}_3\text{Pb}_3)^{5-}$ -Ionen vor, deren trigonal planare Pb_3 -Grundfläche von den As-Atomen zur Krone ergänzt wird und die eindimensionale Stränge durch Verknüpfung mit den nächsten Nachbarn bilden (Abbildung 4e).^[74] Quantenchemische Rechnungen zeigten, dass es sich trotz eines Elektronenüberschusses um *hypho*-Cluster handelt, abgeleitet vom Körper eines dreifach überkappten trigonalen Prismas. In Abbildung 4 werden diese häufigsten Anionenstrukturen in Festkörpern dieses Systems graphisch veranschaulicht. Zudem existieren die auf der Struktur grauen Arsens basierenden Schichtanionen in KSnAs ,^{[75], [76]} KSnSb ^{[75], [77]} und NaSn_2As_2 ^[78] sowie K_3SnSb_3 .^[79] Der Vollständigkeit halber seien auch noch die Verbindungen K_2SnBi ^[80] mit gewinkelten $\frac{1}{\infty} \{(\text{Sn Bi})^{2-}\}$ -Zickzack-Ketten und Rb_4SnSb_6 ^[81] mit zu Sb_7^{3-} -isoelektronischen $(\text{SnSb}_6)^{4-}$ -Anionen genannt, sowie die Phase $\text{K}_6\text{Sn}_{23}\text{Bi}_2$ in der die Anionensubstruktur ein Clathratgerüst darstellt.^[82]

1.3.3 Zintl-Phasen aus Elementen der Gruppen 1, 14 und 15

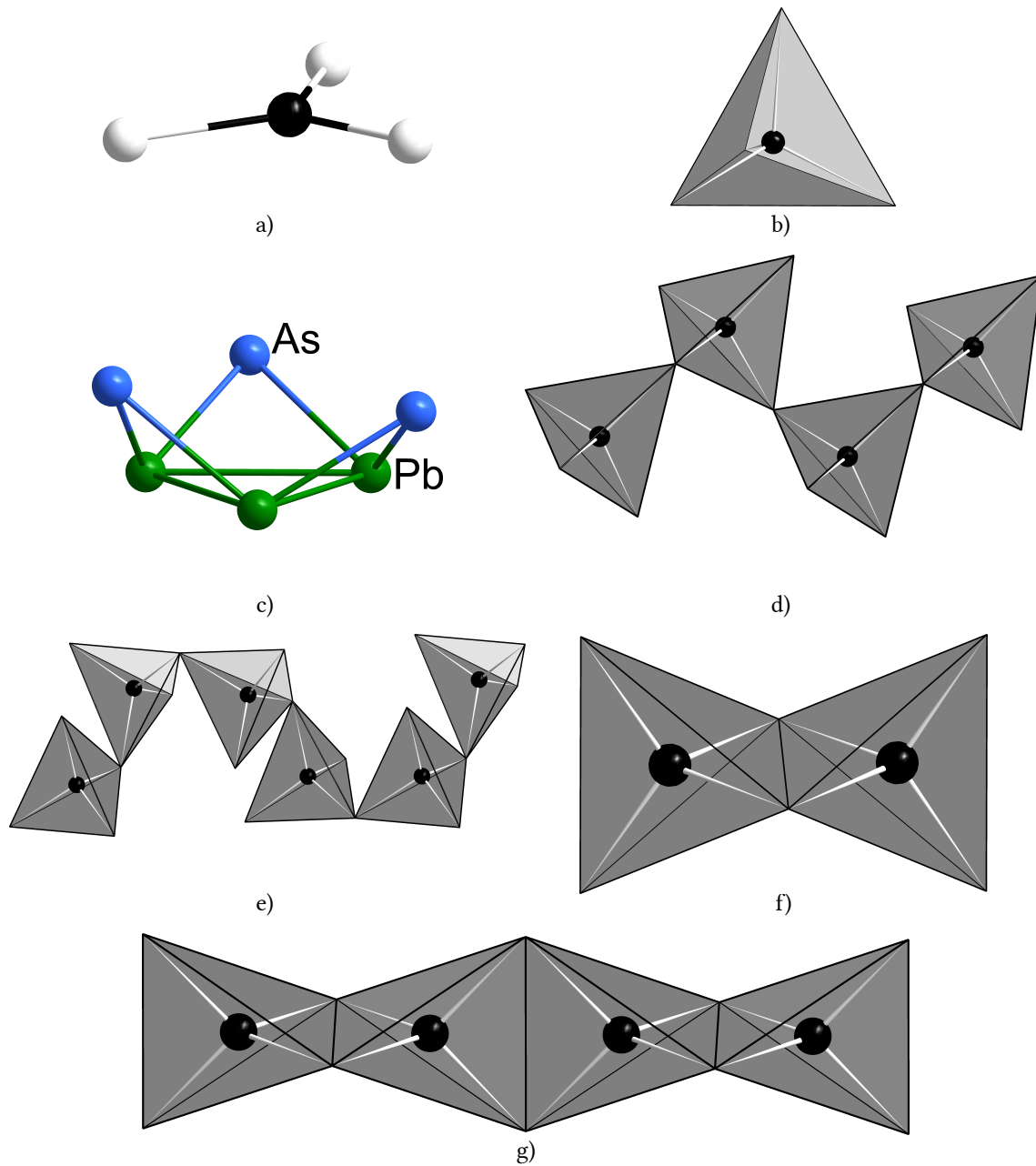


Abbildung 4: Ausschnitte aus ausgedehnten Anionenteilverbänden von: a) Rb_5SiAs_3 ^[61] b) Na_8SnSb_4 ^[64] c) $\text{K}_5\text{As}_3\text{Pb}_3$ ^[74] d) $\text{Na}_2\text{K}_3\text{SnBi}_3$ ^[69] e) Na_5SnSb_3 ^[68] f) Na_5SiP_3 ^[65] g) K_2SiP_2 ^[72] Bei den Anionenstrukturen, die als Prototypen in dem System fungieren sind die Tt-Atome schwarz, die Pn-Atome weiß gefärbt bzw. bilden die Ecken in den TtPn₄-Tetraedern.

Einen gänzlich anderen strukturellen Aufbau als die bisher vorgestellten Anionenstrukturen zeigen die von GeAs und GeAs₂ ableitbaren Verbindungen NaGe₆As₆^[83] beziehungsweise die Serie ATt₃As₃ (A = K, Rb; Tt = Ge, Sn)^[84] und NaGe₃P₃^[85]. Diese können als Interkalationsverbindungen verstanden werden, wobei in NaGe₆As₆ Na-Atome

1.3.3 Zintl-Phasen aus Elementen der Gruppen 1, 14 und 15

zwischen den schon in $\text{GeAs}^{[86], [87]}$ vorliegenden $\frac{2}{\infty} \{(\text{Ge}_6\text{As}_6)^-\}$ -Schichten eingelagert werden. In den Verbindungen der Stöchiometrie 1:3:3 hingegen findet sich das in $\text{GeAs}_2^{[88]}$ vorhandene Verknüpfungsmuster von $\frac{2}{\infty} \{(\text{Ge}_2\text{As}_4)^{2-}\}$ -Schichten in einer alternativen Besetzung wieder. Während in GeAs_2 alle Ge-Atome tetraedisch koordiniert sind und As-As-Bindungen auftreten, ist die Besetzung der Tt/As-Positionen in ATt_3As_3 so geändert, dass keine As-As-Bindungen auftreten und stattdessen Tt-Tt-Bindungen gebildet werden. Durch die dadurch geänderte Anzahl an Bindungspartnern für die Tt- bzw. As-Atome ist ein Atom je Formeleinheit formell negativ geladen, dies korreliert mit der Gegenladung in Form der K^+ -Ionen.

Eine weitere Verknüpfungsweise zeigt sich in $\text{KSi}_3\text{As}_3^{[89]}$ deren $\frac{2}{\infty} \{(\text{Si}_3\text{As}_3)\}$ -Schichten nur entfernt an die Schichtstruktur aus miteinander verbundenen Ringsystemen von SiAs erinnert. Weitere Informationen zu den besprochenen Schichtstrukturen kann der in Abschnitt 3.2 wiedergegebenen Veröffentlichung entnommen werden.

Die Beschreibung einer Auswahl der bisher beobachteten Verbindungen im System A-Tt-Pn illustriert die enorme Vielfalt der möglichen und realisierten Strukturtypen. Die Vielzahl von Beispielen, die alleine für eine bestimmte Elementkombination realisiert werden konnte, deuten darauf hin, dass hier noch Forschungsbedarf besteht und die Bestimmung der Phasengrenzen zahlreiche blinde Flecken aufdecken könnte.

1.4 Salze homoatomarer Zintl-Anionen aus Lösungen

Während Zintl-Phasen mit manchen der molekularen Anionen der Gruppen 14 oder 15 in stark polaren Lösungsmitteln löslich sind, lassen sich für Elemente der 13. Hauptgruppe keine homoatomaren Polyanionen extrahieren, obgleich solche für Tl, Ga und In in Festphasen nachgewiesen wurden.^[90] Die anionischen Baueinheiten sind zu hoch geladen, so dass diese nur dicht umgeben von „nackten“ Kationen stabil sind.^[90] Um solche Spezies in Lösung zu bringen, bedarf es einer organischen Funktionalisierung, die das Clustermolekül gleichsam als Hülle umgibt und dieses vor der Zersetzung zum Element schützt.^[91] Dieser Umstand findet in der historischen „Zintl-Grenze“ Ausdruck, die die Elemente links im PSE bis inklusive der 13. Gruppe von den Elementen der 14. und 15. Gruppe trennt. Diese formale Grenze wird allerdings nach den Entdeckungen der letzten 70 Jahre nicht mehr streng gefasst.

Die Extraktion von Zintl-Phasen ist, neben der *in-situ* Reduktion der Elemente, der am häufigsten gewählte Zugang zu molekularen Zintl-Ionen in Lösung. Generell las-

1.4 Salze homoatomarer Zintl-Anionen aus Lösungen

sen sich bei der Extraktion von *Zintl*-Phasen zwei unterschiedliche Herangehensweisen unterscheiden.

In zahlreichen Phasen mit homoatomaren *Zintl*-Anionen liegen die Clustereinheiten bereits im Festkörper vor. Diese können häufig mit einem geeigneten Lösemittel solvatisiert werden und befinden sich dann als molekulare Spezies in Lösung.

Wie bereits in Kapitel 1.1 angemerkt, konnten mit dieser Vorgehensweise zahlreiche molekulare *Zintl*-Anionen isoliert und in ihren Verbindungen strukturell charakterisiert werden. In den folgenden Abschnitten werden häufig vorkommende Struktur motive solcher homoatomarer Ionen kurz vorgestellt.

In der oberen Reihe in Abbildung 5 sind die Anionen der Tetrele (Tt_n^{q-}) gezeigt. Diese bilden Deltaeder aus. Die anionischen Tetraeder für $n = 4$ (a), die im Festkörper vorliegen, können allerdings nur unter Einsatz von flüssigem Ammoniak in Lösung gebracht werden. Die trigonale Bipyramide für $n = 5$ (b), das einfach überkappte quadratische Antiprisma für $n = 9$ (c), beziehungsweise als D_{3h} -symmetrische Strukturvariante davon das dreifach überkappte trigonale Prisma (d), sind hingegen auch in Lösungen in en oder DMF zugänglich.

Im Falle der Pentele, deren Polyanionen in der unteren Reihe in Abbildung 5 gezeigt sind, besteht ein Hang zur Ausbildung polyzyklischer Anionen. Während das hantelförmige Pn_2^{2-} -Anion nur für das Element Bismut bekannt ist, konnte das quadratisch planare Pn_4^{2-} -Anion für die Elemente As-Bi und das höher oxidierte Pn_7^{3-} -Anion und das Ufosan getaufte Pn_{11}^{3-} -Anion sogar für die Elemente P-Bi isoliert werden. In Reaktionen mit diesen Anionen werden häufig die entsprechenden binären Festphasen in situ umgesetzt. Eine besonders reiche Folgechemie existiert für das Nortricyclan-artige (Nortricyclan = heptacyclo-[6.6.0.02,6.03,13.04,11.05,9.010,14]-tetra-decane)^[92] Pn_7^{3-} -Anion und hierbei besonders für das Element Phosphor.^[19]

1.4 Salze homoatomarer Zintl-Anionen aus Lösungen

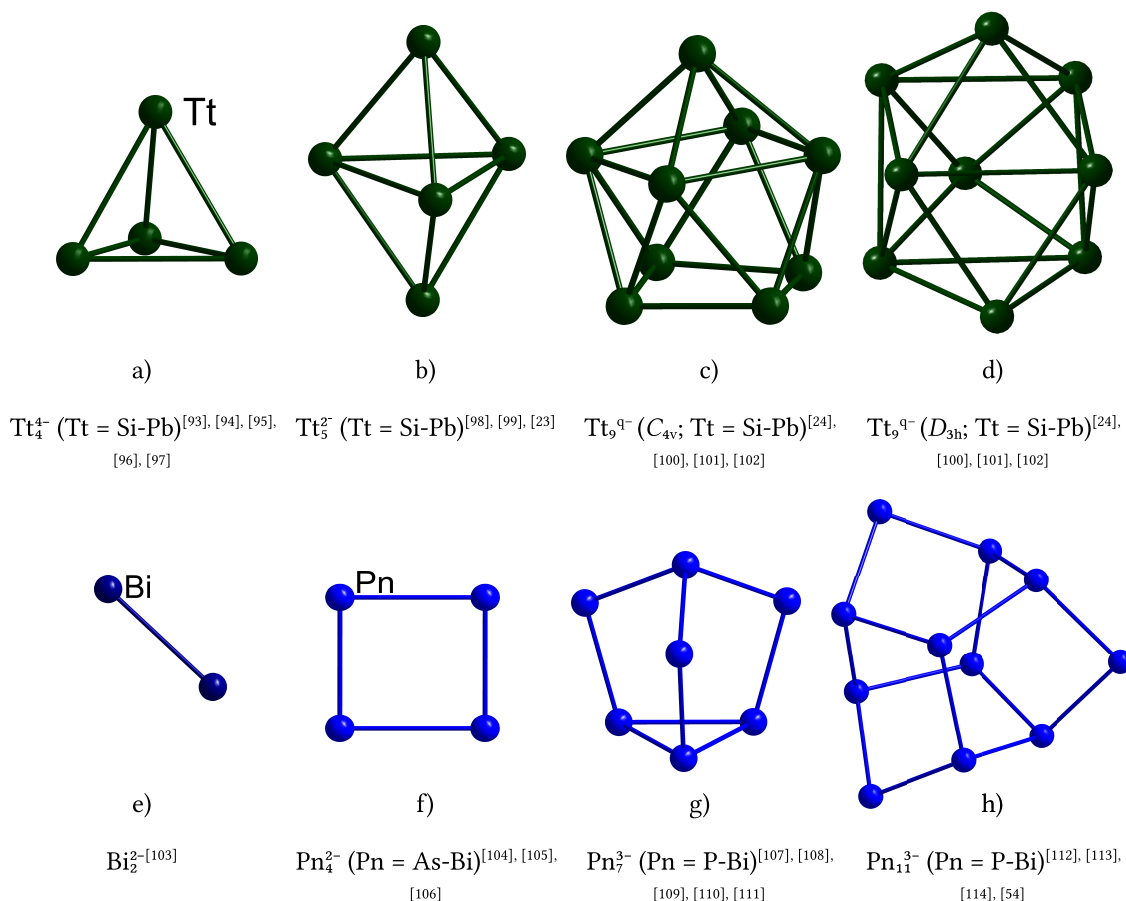


Abbildung 5: obere Reihe: Strukturformeln homoatomarer Zintl-Anionen der Tetrele. untere Reihe: Strukturformeln homoatomarer Polypniktogenidanionen.

Einige ausgewählte Produkte aus Umsetzungen von Lösungen mit diesen Anionen werden im Kapitel 1.6 vorgestellt.

1.5 Salze heteroatomarer Zintl-Anionen aus Lösungen

Mischt man mehrere *p*-Block-Elemente unter reduktiven Bedingungen, indem man diese beispielsweise zu einer Elektridlösung gibt, oder löst man geeignete ternäre Verbindungen unter Zugabe von Sequestrierungsmitteln auf, so erhält man Lösungen heteroatomarer (binärer) Zintl-Anionen. Um diese mit Übergangsmetall- und *f*-Blockkomplexen zu intermetalloiden bzw. heterometallischen Clustern umzusetzen, hat es sich bewährt, auf zu P_4 -isoelektronische und damit tetraedrisch gebaute Anionen zurückzugreifen. Aufgrund der Bedeutung dieser Anionen sind in Tabelle 3 die Elementkombi-

1.5 Salze heteroatomarer Zintl-Anionen aus Lösungen

nationen aufgeführt, für deren Existenz dieser nachgewiesen werden konnte. Die zugehörigen graphischen Darstellungen finden sich in Abbildung 6a und b.

Tabelle 3: Bisher bekannte Elementkombinationen, für die zu P_4 isoelektronische Zintl-Anionen aus en-Lösungen als $[A(\text{seq})]^{2-}$ -Salze kristallisiert werden konnten. Anführungsstriche kennzeichnen, dass es sich bei der Summenformel um ein Feststoffgemenge im angegebenen Elementverhältnis handelt, dessen Identität noch nicht aufgeklärt wurde.

Elemente	Anion	Edukt	Referenz
Ga/Bi	$(\text{GaBi}_3)^{2-}$	$\text{K}_5\text{Ga}_2\text{Bi}_4$	[28]
In/Bi	$(\text{InBi}_3)^{2-}$	$\text{K}_5\text{In}_2\text{Bi}_4$	[28]
Tl/Bi	$(\text{TlBi}_3)^{2-}$	„ K_2TlBi_3 “, „ $\text{K}_5\text{Tl}_2\text{Bi}_4$ “ (als Gemenge)	[55]
Ge/P	$(\text{Ge}_2\text{P}_2)^{2-}$	„ KGeP “	[115]
Ge/As	$(\text{Ge}_2\text{As}_2)^{2-}$	„ K_2GeAs “, „ KGeAs “ (als Gemenge) „ KGeAs:Ta “ (als Gemenge)	[116], [117]
Sn/Sb	$(\text{Sn}_2\text{Sb}_2)^{2-}$	„ K_2SnSb “, „ K_8SnSb_4 “	[118], [119],
Sn/Bi	$(\text{Sn}_2\text{Bi}_2)^{2-}$	„ $\text{K}_2\text{Sn}_2\text{Bi}_2$ “	[120], [121], [122]
Pb/Sb	$(\text{Pb}_2\text{Sb}_2)^{2-}$	„ K_2PbSb “	[123]
Pb/Bi	$(\text{Pb}_2\text{Bi}_2)^{2-}$	„ $\text{K}_2\text{Pb}_2\text{Bi}$ “	[124]

Ein bereits in Kapitel 1.3.3 besprochenes Problem manifestiert sich in der Eduktspalte von Tabelle 3: die wenigsten Ionen sind aus definierten Verbindungen herstellbar. Vielmehr werden fast immer Gemenge mehrerer Elemente eingesetzt, die aus einem nicht identifizierten Gemisch von Verbindungen besteht. Aus bisher unverstandenen Gründen ist jedoch häufig der Einsatz von genau dem genannten Gemenge erforderlich, weil sonst kein präparativer Zugang zu den Salzlösungen besteht. Diese Situation wird sich vermutlich in den kommenden Jahren mit der zunehmenden Erforschung der ternären Phasengemische verbessern. Erste Einblicke brachte jüngst eine Arbeit zu den Systemen A-Tl-Bi und A-Pb-Bi.^[55]

Neben den beschriebenen tetraedrischen Anionen gibt es noch eine Reihe weiterer Verbindungen mit binären Anionen. Bei ähnlichen Ionenradien werden auch andere Strukturen bekannter homoatomaren Anionen leicht verzerrt realisiert – die „Fremdatome“ führen dann vor allem zu einer veränderten Ladung. Dies ist der Fall für die in

1.5 Salze heteroatomarer Zintl-Anionen aus Lösungen

Abbildung 6c und d gezeigten Verbindungen ($\text{Tr}_4\text{Pn}_5^{3-}$) bzw. ($\text{Tt}_7\text{Pn}_2^{2-}$), die an die Serie der neunatomigen Gruppe 14-Cluster in Form eines einfach überkappten quadratischen Antiprismas erinnern. Dies trifft auch für $(\text{Ge}_8\text{Pn})_2^{4-}$ zu, in dem zwei solcher Einheiten oxidativ gekuppelt sind (Abbildung 6e).

Das Anion $(\text{Sn}_3\text{Sb}_4)^{6-}$ ist vergleichbar mit den Nortricyclanartigen Pn_7^{3-} -Ionen, die Ladung erhöht sich entsprechend der Zahl an Gruppe 14-Atomen (Abbildung 6g). Auch für Nortricyclaneinheiten wurde eine Kupplung über ein Gruppe 14 Atom beobachtet (in $(\text{As}_7\text{-Sn-As}_7)^{4-}$, Abbildung 6f), und auch die Anbindung weiterer Gruppe 14-Atome an eine Nortricyclaneinheit ist bekannt. Beispiele hierfür sind $(\text{Sn}_3\text{Bi}_5)^{3-}$ bzw. das isostere $(\text{Sn}_4\text{Bi}_4)^{4-}$ -Anion (Abbildung 6h). Die Ladung ist hier im Vergleich zu $(\text{Sn}_3\text{Sb}_4)^{6-}$ durch das angebundene Sn-Atom auf 4- reduziert, was vermutlich erst die Kristallisation im Molekulkristall ermöglicht.

Die der Gruppe 15 entstammenden „Ufosan“-Moleküle können, gleichermaßen vermittelt durch Gruppe 14-Atome, gekoppelt werden, wie dies in $(\text{Ge}_4\text{Bi}_{14})^{4-}$ durch vier Ge-Atome erfolgt. Diese sind Teil der „Ufosan“-Einheiten und bilden die gemeinsame Schnittstelle der zwei Einheiten. Das Molekül ist in Abbildung 6i gezeigt.

1.5 Salze heteroatomarer Zintl-Anionen aus Lösungen

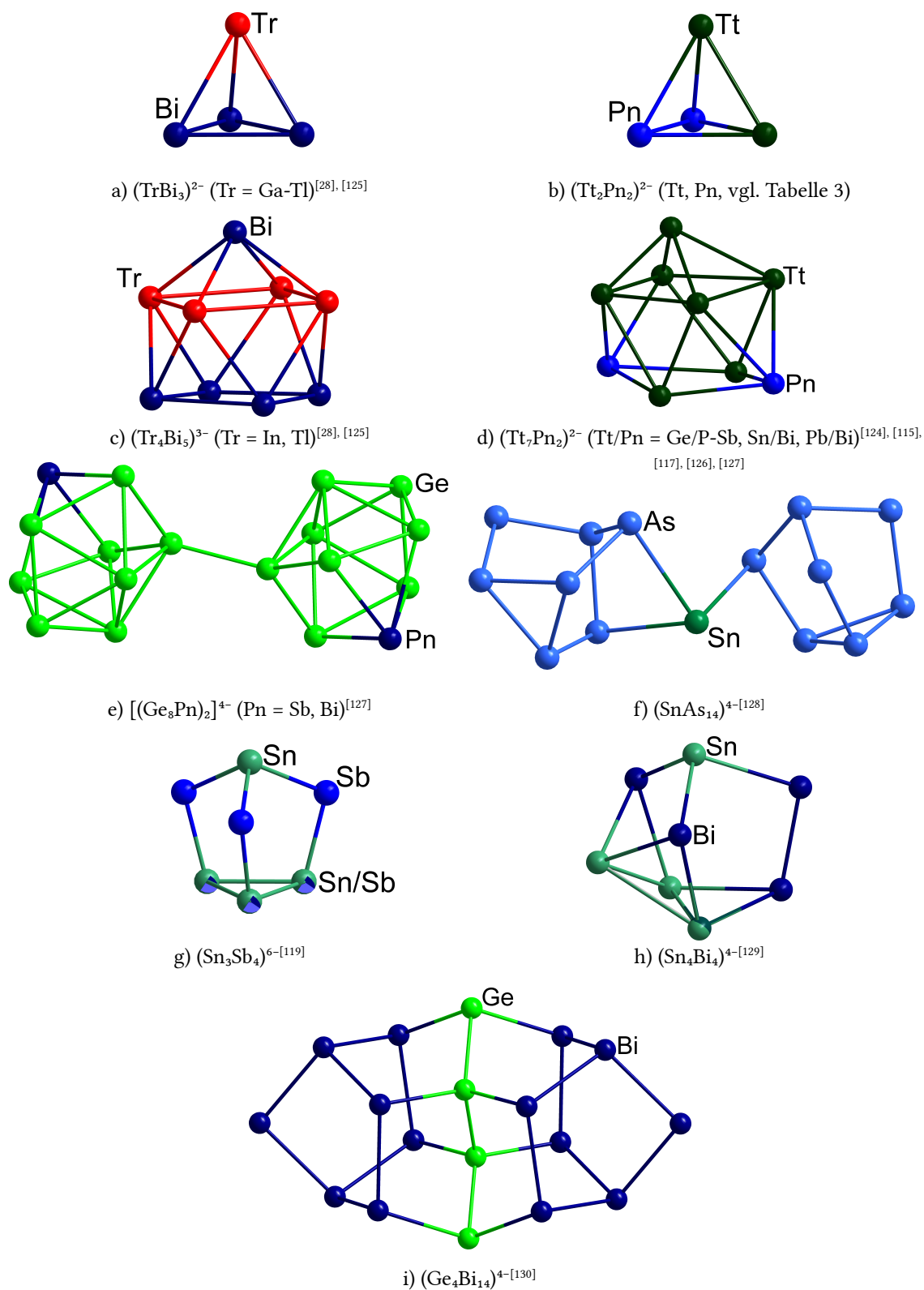


Abbildung 6: Strukturmodelle ausgewählter binärer Zintl-Anionen.

Es zeigt sich, dass durch Mischung von *p*-Block-Elementen unterschiedlicher Gruppe die strukturelle Vielfalt der anionischen Spezies nochmals erhöht werden kann. Insbesondere bietet diese Vorgehensweise einen präparativen Zugang zu den bedeutsamen tetraedrisch gebauten $(\text{Tt}_2\text{Pn}_2)^{2-}/(\text{TrPn}_3)^{2-}$ -Anionen, deren Folgechemie im nächsten Kapitel beschrieben wird.

1.6 Verbindungen mit intermetalloiden und heterometallischen Clustern

Die Darstellung neuer intermetalloider und heterometallischer Cluster ausgehend von bisher selten eingesetzten binären *Zintl*-Anionen oder -Phasen war einer der Schwerpunkte dieses Promotionsprojekts. Um die im Abschnitt 3 vorgestellten Ergebnisse bewerten zu können, erfolgt eine Einführung in diese Substanzklasse. Es werden hierbei ausgewählte Beispiele vorgestellt, die einen Bezug zu den in Kapitel 3 - 5 beschriebenen Verbindungen haben. Für weiterführende Informationen sei daher auf publizierte Übersichtsartikel verwiesen.^{[9], [131]}

1.6.1 Begrifflichkeit

Im Anschluss werden hauptsächlich binäre intermetalloide und heterometallische Cluster vorgestellt.

Der hier verwendete Begriff der „intermetalloiden“ Cluster ist eine Variation des 1999 von Schnöckel eingeführten Begriffs der „metalloiden“ Cluster.^[132] Metalloide Cluster sind Anhäufungen untereinander kovalent gebundener Metallatome, in denen sich, zum Teil verzerrte, Ausschnitte aus den entsprechenden Elementstrukturen vorfinden. Während im Inneren dieser Moleküle lediglich Metall-Metallwechselwirkungen auftreten, tragen die Metallatome in der Peripherie Liganden, die die Verbindungen vor Zerfall schützen. Die durchschnittliche Oxidationsstufe der Metallatome ist kleiner als +1.

Die Erforschung der bis dato unbekannten Substanzklasse der intermetalloiden Cluster wurde 2004 durch *Eichhorn* mit der Synthese einer Verbindung mit dem $[\text{Pt}@\text{Pb}_{12}]^{2-}$ -Ion begründet.^[133] In diesem Teilchen befindet sich ein Pt-Atom innerhalb einer Hülle aus zwölf Pb-Atomen, die ein Ikosaeder bilden. In Anlehnung an die metalloiden Cluster gibt es hier eine große Anzahl an Metall-Metallkontakten, hingegen tragen die peripheren Atome keine Liganden. Das eingeschlossene (endohedrale) Übergangsmetallatom stabilisiert den Cluster. Die Koordinationszahl des eingeschlossenen

Atoms ist hier ähnlich hoch wie in intermetallischen Phasen. Aus der Kombination dieser Charakteristika – große Anzahl kovalenter Metall-Metall-Bindungen und eine hohe Koordinationszahl des eingeschlossenen Atoms – wurde im selben Jahr durch *Fässler* der Begriff „intermetalloider Cluster“ vorgeschlagen.^[134] Dieser wird heute für alle verwandten Verbindungen genutzt, auch wenn das p-Block Element ein Halbmetall ist oder die Koordinationszahl des eingeschlossenen Atoms nicht außerordentlich hoch ist.^[135] Er orientiert sich demnach wieder am ursprünglichen Begriff des Clusters, wie er von *Cotton* geprägt wurde.

Es existieren allerdings zusätzlich Cluster, in denen Übergangsmetallatome in die Clusterhülle eingebaut sind und teilweise auch noch Liganden tragen. Diese werden im Allgemeinen als „heterometallische Cluster“ bezeichnet. Diese zwei Clusterarten sind nicht isoliert voneinander zu betrachten, mittlerweile wurden Beispiele beobachtet, die endohedrale Atome beinhalten und eine heterometallische Clusterschale besitzen (Beispiel in Abbildung 7e). Verbindungen, in denen ein *Zintl*-Anion als Ligand auftritt, sollten von dieser Substanzklasse ausgenommen werden, wobei dies häufig nicht trivial ist, da unterschiedliche Betrachtungen der Molekülfragmente eine Einordnung erschweren.

1.6.2 Verbindungen mit binären intermetalloiden Clustern

Die ersten intermetalloiden Cluster entstanden durch Reaktion der homoatomaren *Zintl*-Anionen Tt_5^{4-} mit Übergangsmetallkomplexen, in denen das Metallatom in d^{10} -Konfiguration vorliegt. Aus diesen Versuchen entstanden zumeist *Wade-Mingos*-konforme Verbindungen mit 9, 10 oder auch 12 Atomen in der Clusterhülle.^{[133], [136], [137]} Durch Variation des Tetrelatoms in den Edukten, sowie des Übergangsmetallatoms und dessen Komplexliganden, konnte eine große Zahl unterschiedlicher Verbindungen dargestellt werden. Eine Auswahl ist in Abbildung 7 gezeigt.

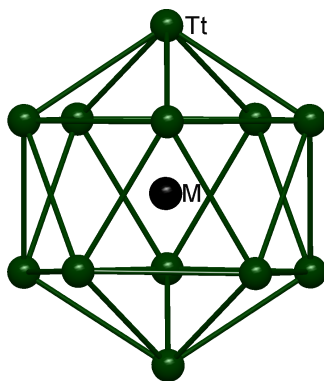
Während ohne den Einbau von Übergangsmetallatomen bisher keine *Wade-Mingos*-Cluster größer als Tt_{10}^{2-} ($\text{Tt} = \text{Ge-Pb}$) bekannt sind,^{[138], [139]} konnten durch den Einschluss von Übergangsmetallatomen Clustergerüste $[\text{M}@\text{Tt}_n]^{q-}$ bis $n = 12$ stabilisiert werden. Der Einsatz unterschiedlicher Übergangsmetalle bietet dabei die Möglichkeit, die Clusterschale hinsichtlich ihres Aufbaus zu variieren. So konnten Verbindungen mit den bereits angesprochenen $[\text{M}@\text{Tt}_{12}]^{q-}$ -Ionen dargestellt werden. Diese bilden *closo*-Cluster, die entsprechend die Form eines zweifach überkappten quadratischen Antiprismas annehmen (Abbildung 7a). Es konnten außerdem Clusteranionen mit noch mehr Hauptgruppenelementatomen dargestellt werden. Diese bilden verzerrte *Wade*-

1.6.2 Verbindungen mit binären intermetalloiden Clustern

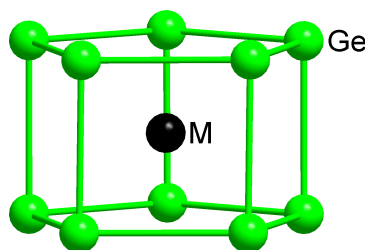
Mingos-Cluster, erfüllen deren Elektronenzählregeln allerdings nicht mehr.^{[140], [141], [142], [143], [144]} Zwei Beispiele sind in den Abbildungen 7d und e gezeigt. In $[\text{Pd}_2@\text{Tt}_{18}]^{4-}$ (Tt = Ge, Sn) bilden 18 Hauptgruppenelementatome ein Clustergerüst mit 32 Dreiecksflächen, das eine Pd_2 -Hantel einschließt.^[144] Wie für einen deltaedrischen Cluster dieser Größe vorhergesagt, entspricht dessen Symmetrie nahezu D_{3d} , ist aber leicht verzerrt. Die eingebetteten Pd-Atome tragen selbst nicht mit Elektronen zur Bindung im Cluster bei, stellen aber leere Orbitale zur Verfügung, die durch Überlappung mit den besetzten Orbitalen der Germaniumatome den Cluster stabilisieren. Ein zweites Beispiel für einen intermetalloiden Cluster mit 18 Tetrelatomen bildet $[(\text{Ni}@\text{Ge}_9)\text{Ni}(\text{Ni}@\text{Ge}_9)]^{4-}$.^[145] Im Gegensatz zur zuvor besprochenen Verbindung kann diese als ein Dimer zweier Ge_9 -Käfige aufgefasst werden, die zum einen von einem eingeschlossenen Ni-Atom stabilisiert werden, denen aber gleichzeitig ein Ni-Atom als zehnter Vertex dient, den sich die beiden Cluster teilen. Betrachtet man nur die Ge-Atome, entspricht deren Anordnung einem verzerrten dreifach überkappten trigonalen Prisma, eine Form, die für leere Tt₉-Cluster bekannt ist.

Durch Einbettung von Fe, Co und Ru, in Zintl-Ionen konnten mittlerweile auch Verbindungen mit nicht deltaedrischen Clustern hergestellt werden. Die Konfiguration der Zentralatome kann formal als d^{10} verstanden werden (Fe^{2-} , Ru^{2-} , Co^-), die tatsächliche Elektronendichte ist aber Berechnungen zufolge kleiner. In Abbildung 7b ist ein Beispiel für Anionen der Summenformel $[\text{M}@\text{Ge}_{10}]^{3-}$ gezeigt. Zehn Ge-Atome bilden ein pentagonales Prisma, in dem ein Fe bzw. Co-Atom eingeschlossen ist.^{[146], [147]} Ein Isomer für eine zwölffatomige Clusterhülle findet sich in $[\text{Ru}@\text{Ge}_{12}]^{3-}$, das in Abbildung 7c gezeigt ist.^[148] Im Unterschied zu den weiter oben vorgestellten $[\text{M}@\text{Tt}_{12}]$ -Ionen mit d^{10} -konfigurierten ÜM-Atomen trägt das Ru-Atom mit Elektronen zur Bindung im Cluster bei und ermöglicht die D_{2d} -symmetrische Anordnung der Ge-Atome.

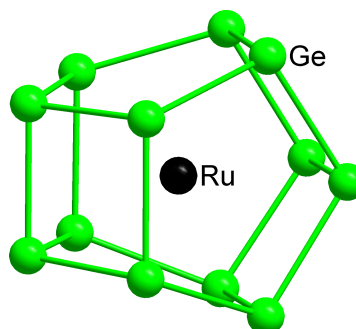
1.6.2 Verbindungen mit binären intermetalloiden Clustern



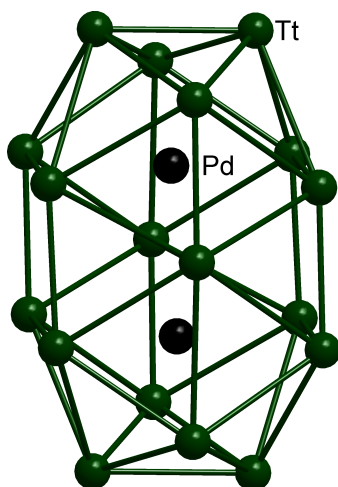
a) $[M@Tt_{12}]^{9-}$ (M/Tt/q = Ni-Pt/Pb/2, Ir/Sn/3, Au/Pb/3)^{[133], [137]}



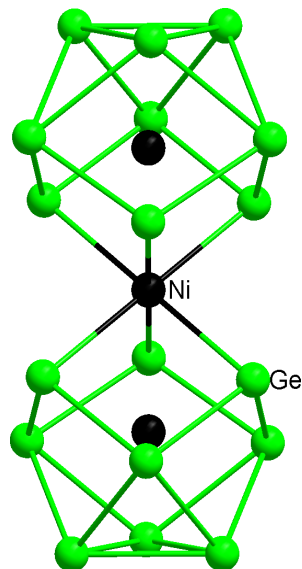
b) $[M@Ge_{10}]^{3-}$ (M = Fe, Co)^{[146], [147]}



c) $[Ru@Ge_{12}]^{3-}$ ^[148]



d) $[Pd_2@Tt_{18}]^{4-}$ (Tt = Ge, Sn)^{[142], [144]}



e) $[(Ni@Ge_9)Ni(Ni@Ge_9)]^{4-}$ ^[145]

Abbildung 7: Auswahl intermetalloider Cluster mit einer Tetrelid-Clusterschale.

1.6.2 Verbindungen mit binären intermetalloiden Clustern

Die elektronische Struktur dieser Tetrelid-Cluster weist typischerweise Clusterorbitale auf, wie es für elektronenarme (*Wade-Mingos*-)Cluster üblich ist. Bei den Pentelen ist dies nicht der Fall. Diese bilden aufgrund der höheren Valenzelektronenzahl zu meist elektronenpräzise Cluster mit weitgehend lokalisierten 2e2z-Bindungen zu ihren Bindungspartnern. Mit Pentelatomen wurden bisher wesentlich weniger intermetalloide Cluster hergestellt als mit Tetrelatomen. Hier bilden sich wesentlich häufiger Koordinationsverbindungen der Polyanionen, wie bereits in Kapitel 1.2.1 angesprochen.^[19]

Beispiele für intermetalloide Cluster mit Pentelatomen sind die aus drei Sb_4^{2-} -Einheiten und einem eingeschlossenen Lanthanoid-Ion (Ln^{q+} -Ion) aufgebauten $[\text{Ln}@\text{Sb}_{12}]^{3-}$ -Ionen ($\text{Ln} = \text{Y, La, Ho, Er, Lu}$).^[149] Diese wurden durch Zugabe von Ln-Komplexen zu K_5Sb_4 aus Pyridin erhalten, die Struktur ist in Abbildung 8a gezeigt. Im Edukt K_5Sb_4 liegen tetramere Zick-Zack-Ketten Sb_4^{4-} vor, das überzählige Elektron ist delokalisiert.^[39] Extrahiert man diese Phase, wird normalerweise Sb_2^{2-} als dessen $[\text{K}(\text{crypt-222})]^+$ -Salz erhalten. Durch die Präsenz von Pyridin während der Reaktion werden diese Ionen unter Bildung des Bipyridinradikalanions und der Freisetzung von Wasserstoff allerdings leicht oxidiert und Sb_4^{2-} -Ionen liegen nunmehr im Reaktionsgemisch vor, mit denen sich die Ln-Ionen umgeben, um den Cluster $[\text{Ln}@\text{Sb}_{12}]^{3-}$ zu bilden. In diesem umschließt eine Doughnut-artige Sb_{12}^{6-} -Einheit das zentrale Ln-Atom.

Aus der Umsetzung von K_3As_7 mit $\text{Ni}(\text{cod})_2$ wurde eine Verbindung mit dem zwiebelschalenartig aufgebauten $[\text{As}@\text{Ni}_{12}@\text{As}_{20}]^{3-}$ -Anion erhalten, welches in Abbildung 8b gezeigt ist.^[150] In diesem wird ein ikosaedrisch gebautes $[\text{As}@\text{Ni}_{12}]^{3-}$ -Fragment von einem pentagonalen Dodekaeder aus 20 As-Atomen eingeschlossen. In jedem Fall muss während dieser Reaktion eine komplexe Folge von Bindungsbrüchen und Reorganisation stattfinden um ausgehend von den Nortricyclan-artigen As_7 -Ionen dieses Produkt zu bilden. Es konnte außerdem eine Verbindung mit dem isoelektronischen Anion $[\text{Sb}@\text{Pd}_{12}@\text{Sb}_{20}]^{3-}$ dargestellt werden.^[151] Es hat sich gezeigt, dass dieser Cluster in der Lage ist, ein weiteres Elektron aufzunehmen was die erhebliche elektronische als auch strukturelle Flexibilität dieser Substanzklasse demonstriert.

Eine Veranschaulichung des Pseudo-Element-Konzepts bietet das Beispiel der Clusterreihe $[\text{M}@\text{Pn}_8]^{q-}$ ($\text{M} = \text{Nb, Cr, Mo}$; $\text{Pn} = \text{As, Sb}$; $q = 2-, 3-$).^{[152], [153], [154], [155]} In diesen liegt ein kronenförmiges As-Gerüst vor, dass ein Übergangsmetallatom umgibt (Abbildung 8c). Das formell enthaltene Pn_8^{8-} -Ion ist isoelektronisch und isostrukturell zu den in elementarem S vorliegenden S_8 -Ringen und umschließt ein zentrales Nb, Cr bzw. Mo-Atom.

1.6.2 Verbindungen mit binären intermetalloiden Clustern

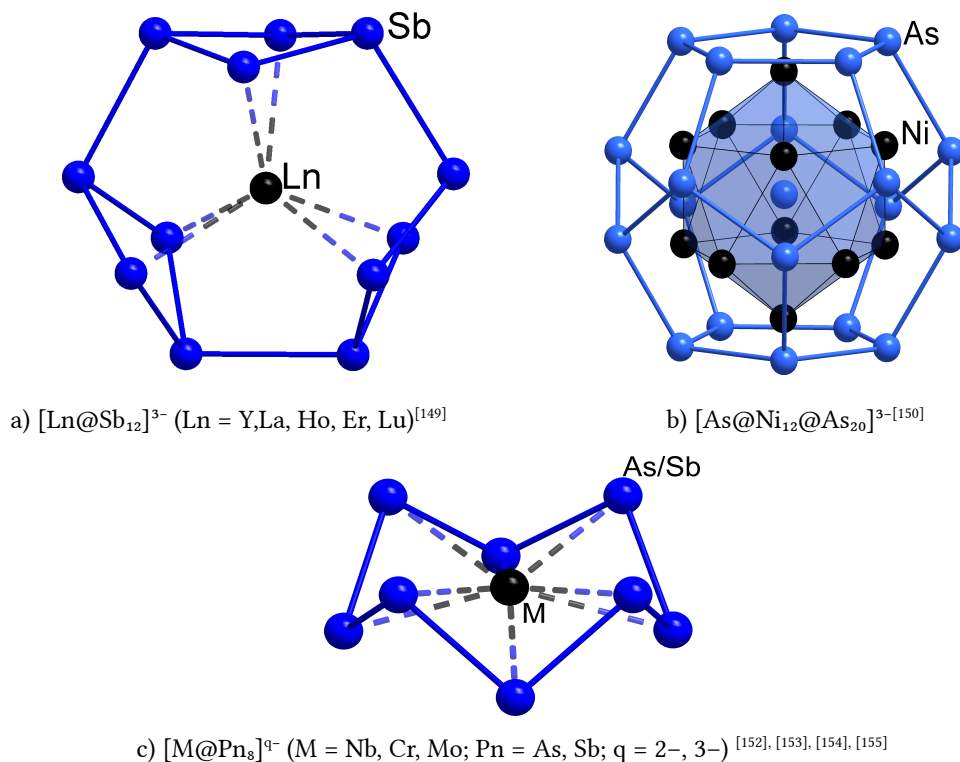


Abbildung 8: Auswahl einiger intermetalloider Cluster mit einer Pentelid-Clusterschale.

Die vorgestellten Pentelid-Cluster zeigen, dass es trotz der verhältnismäßig klaren Bindungssituation in diesen Verbindungen dennoch eine große Vielfalt an Möglichkeiten zum Einbau der Übergangsmetallatome gibt, und dass jedes Beispiel neu betrachtet werden muss.

1.6.3 Verbindungen mit heterometallischen Clustern

Wie unter 1.6.1 bereits angemerkt, sollen im Folgenden nur Cluster betrachtet werden, die klar als heterometallisch einzuordnen sind. Für Koordinationsverbindungen, in denen *Zintl*-Ionen als Liganden auftreten, sei auf umfangreiche Übersichtsarbeiten verwiesen.^[156]

In Abbildung 9 sind einige Reaktionsprodukte gezeigt, die aus Reaktionen zwischen homoelementaren oder binären *Zintl*-Verbindungen und Übergangsmetallkomplexen hervorgingen. Die Übergangsmetallatome wurden Teil der Clusterhülle und tragen mit kovalenten Bindungen zu benachbarten *p*-Block-Atomen zur Stabilität des Clusters bei. Je nach Elektronenbedarf, behalten die Übergangsmetallatome zumindest einen

1.6.3 Verbindungen mit heterometallischen Clustern

Teil ihrer nach außen gerichteten Liganden, wie in den vorgestellten Beispielen deutlich wird.

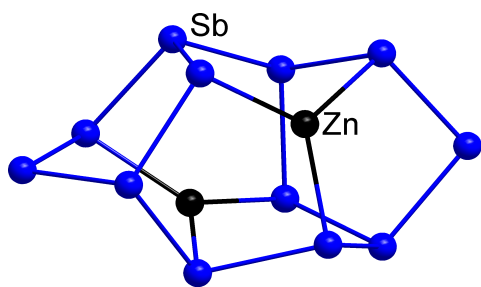
In dem in Abbildung 9a gezeigten Anion wurden zwei verzerrte Nortricyclan-artige $(\text{ZnSb}_6)^{2-}$ -Einheiten zum Anion $[(\text{ZnSb}_6)_2]^{4-}$ verknüpft. Dieses kann auch als ein an zwei Zn^{2+} -Ionen koordiniertes Sb_{12}^{8-} -Ion betrachtet werden.

Aus einer Reaktion von K_4Ge_9 mit $[\text{Fe}(\text{cot})(\text{CO})_3]$ entsteht der in Abbildung 9b gezeigte (oxidierte) Cluster $[\text{Ge}_8\text{Fe}(\text{CO})_3]^{3-}$ (Abbildung 9b),^[157] der sich gedanklich durch Austauschen einer Ge-Ecke aus dem Vorläufermolekül Ge_9^{3-} mit einem $\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}$ -Fragment ableiten lässt. Auch hier ist das Übergangsmetallatom integraler Bestandteil der Clusterhülle. Das $\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}$ -Fragment ist zu einem Ge-Atom isolobal.

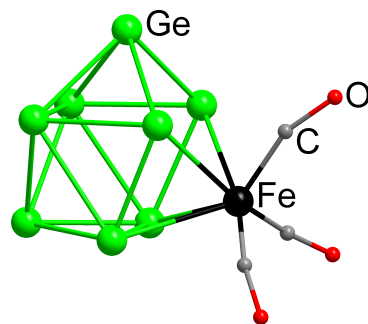
Ein andersartig modifiziertes Nortricyclangerüst findet sich in $[(\text{Bi}_6)\text{Zn}_3(\text{TlBi}_5)]^{4-}$ (Abbildung 9c).^[158] Anstelle eines Bi-Atoms an der Spitze wird das $\{\text{Bi}_6\}$ -Fragment durch drei Zn-Atome terminiert und zugleich mit einem $\{\text{TlBi}_5\}$ -Fragment verbunden. Im Gegensatz zu den übrigen in diesem Abschnitt vorgestellten Verbindungen liegt hier eine Mischung aus 2e2z-Bindungen und 2e3z-Mehrzentrenbindungen vor, so dass zum weitergehenden Verständnis dieser Verbindung die Interpretation der Molekülorbitale unumgänglich ist.

Das zu den in Abschnitt 1.4 vorgestellten Pn_7^{3-} -Käfigen isoelektronische Teilchen $(\text{Sn}_2\text{Sb}_5)^{5-}$ entstand durch Extraktion der Phase K_8SnSb_4 .^[159] In Gegenwart von Diphenylzink in en reagiert es zum heterometallischen Cluster $[(\text{ZnPh})_2(\eta^3\text{:}\eta^3\text{-(Sn}_2\text{Sb}_5))]^{3-}$ mit zwei $\{\text{ZnPh}\}^+$ -Fragmenten (Abbildung 9d).^[119] Auch in $[\text{Bi}_9\{\text{Ru}(\text{cod})\}_2]^{3-}$ sind zwei organometallische Fragmente ($\{\text{Ru}(\text{cod})\}_2$) Teil eines Clustergerüsts aus Hauptgruppenelementen (Abbildung 9g). Den Ru-Atomen dient dessen Bi-Zickzackkette als Ligand.^[160]

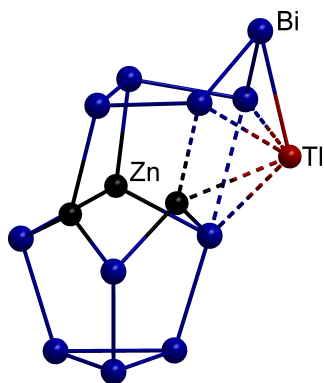
1.6.3 Verbindungen mit heterometallischen Clustern



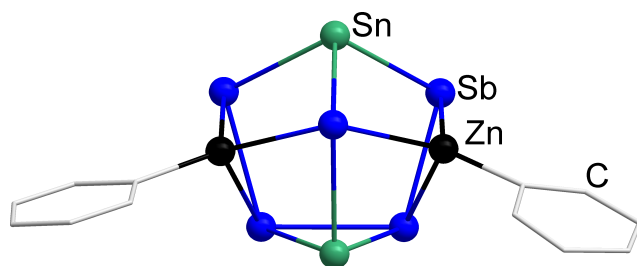
a) $[(\text{ZnSb}_6)_2]^{4-}$ [161]



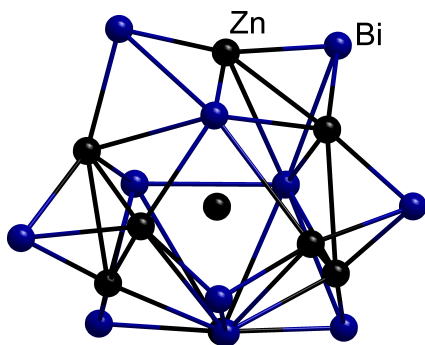
b) $[\text{Ge}_8\text{Fe}(\text{CO})_3]^{3-}$ [157]



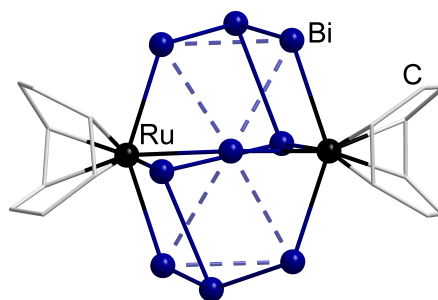
c) $[(\text{Bi}_6)\text{Zn}_3(\text{TlBi}_5)]^{4-}$ [158]



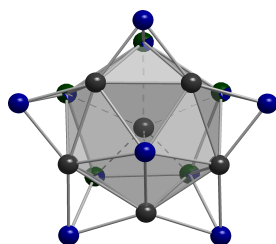
d) $[(\text{ZnPh})_2(\eta^3:\eta^3-(\text{Sn}_2\text{Sb}_5))]^{3-}$ [119]



e) $[\text{Zn}@\text{Zn}_8\text{Bi}_4@\text{Bi}_7]^{5-}$ [162]



g) $[\text{Bi}_9\{\text{Ru}(\text{cod})_2\}_2]^{3-}$ [160]



f) $[\text{Zn}@\text{Zn}_5\text{Tt}_3\text{Bi}_3@\text{Bi}_5]^{4-}$ (Tt = Sn, Pb) [126], [124]

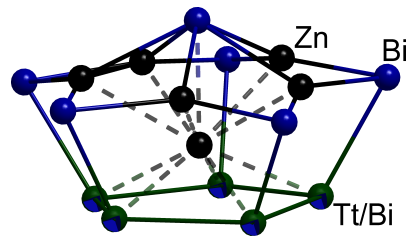


Abbildung 9: Auswahl einiger heterometallischer Cluster.

1.6.3 Verbindungen mit heterometallischen Clustern

Aus der Reaktion der Phase K_5Bi_4 mit Diphenylzink entsteht eine Verbindung mit dem in Abbildung 9e gezeigten Clusteranions $[Zn@Zn_8Bi_4@Bi_7]^{5-}$. Während die Darstellung ähnlich zu der des $[(ZnSb_6)_2]^{4-}$ -Anions verlief, ist das Reaktionsprodukt ganz anderer Natur. Es finden sich keine bekannten Pniktogenidpolyanionen als Fragmente im Produkt, statt dessen entstand ein neuartiger, heterometallischer Cluster. Das Anion ist um ein eingeschlossenes Zn-Atom herum aufgebaut. Ein aufgrund der stark unterschiedlichen Atomradien verzerrtes (Zn_8Bi_4) -Ikosaeder umhüllt dieses Atom und wird selbst von sieben Flächen-überkappenden Bi-Atomen umgeben. Betrachtet man das (Zn_8Bi_4) -Ikosaeder für sich, so ist dieses isoelektronisch zu in metalloiden Spezies vorliegenden Al_{12} - bzw. Ga_{12} -Ikosaedern. In Summe kann das Molekül als *closo*-Cluster mit 50 Gerüstelektronen betrachtet werden. Man schlägt dem ikosaedrischen $\{Zn_8Bi_4\}$ -Fragment 36 Elektronen zu gemäß $8 \cdot 2 (Zn) + 4 \cdot 5 (Bi) = 36$. Zwei Elektronen werden für das eingeschlossene Zn-Atom und fünf Elektronen für die negative Ladung addiert. Die sieben überkappenden Bi-Atome fungieren als Ein-Elektronen-Donoren und vervollständigen die Zahl der Elektronen des Cluster auf 50. Dies zeigt, dass die Unterscheidung in intermetalloide und heterometallische Cluster zum Teil artifiziell ist und das durchaus Mischformen vorkommen.

Im ternären $[Zn@Zn_5Tt_3Bi_3@Bi_5]^{4-}$ -Anion ($Tt = Sn, Pb$) bildet ebenfalls ein Zn-zentriertes Polyeder ein zentrales Element des Clusters. In diesem Fall hat es allerdings die Zusammensetzung $(Zn_5Bi_2Tt_3)$, und es handelt sich um ein Ikosaederfragment, dem ein Atom fehlt (Abbildung 9f). Es kann daher als *nido*-Cluster eingeordnet werden. Fünf der Deltaederflächen werden von Bi-Atomen überkappt. Allerdings waren hier aufgrund von Rotationsfehlordnungen der Hauptgruppenatome Bi und Tt in der fünftomigen Basalfläche quantenchemische Untersuchungen zur genauen Beschreibung nötig. Dieses kristallographische Problem ist intrinsisch für multinäre intermetalloide Cluster, was die Bedeutung quantenchemischer Methoden nochmals verdeutlicht.

Die vorgestellten Beispiele liefern einen Eindruck von der Vielfalt der realisierbaren Strukturen und Bindungsmodi in dieser Familie von Verbindungen. Sie zeigen auch, dass es zwangsläufig der Kenntnis einer großen Zahl an Verbindungen bedarf, um bisher unbekannte heterometallische Cluster bewerten und einordnen zu können.

1.6.4 Verbindungen mit ternären intermetalloiden Clustern

In den letzten Jahren wurde eine große Anzahl an Verbindungen mit ternären intermetalloiden Clustern beschrieben.^[9] Ein immer wiederkehrendes Motiv sind Cluster die 13 bzw. 14 Hauptgruppenelement-Atome in ihrer Schale enthalten und sich hauptsäch-

1.6.4 Verbindungen mit ternären intermetalloiden Clustern

lich in der Besetzung und dem eingeschlossenen Metallatom voneinander unterscheiden. Verbindungen mit intermetalloiden Clustern mit binärer Schale werden meist durch die Umsetzung binärer, tetraedrischer *Zintl*-Ionen (Kapitel 1.5) mit (Übergangs-)metallkomplexen dargestellt.^{[163], [164]} In Abbildung 10 sind drei Vertreter solcher Cluster gezeigt.

In Sm-zentrierten Clustern mit einer Ga/Bi-Clusterhülle konnten die zwei Besetzungsvarianten $[\text{Sm}@\text{Ga}_2\text{HBi}_{11}]^{3-}$ (Abbildung 10a) und $[\text{Sm}@\text{Ga}_3\text{H}_3\text{Bi}_{10}]^{3-}$ (Abbildung 10b) aufgeklärt werden, in denen partielle oder vollständige Protonierung der Ga-Atome eintritt.^[165] In bisher einem Fall wurde die Verknüpfung zweier Cluster mit einer 13-atomigen Clusterhülle beobachtet. In $[(\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11})_2(\mu\text{-Bi})_2]^{6-}$ geschieht dies durch zwei an die In-Atome gebundene, verbrückende Bi-Atome (Abbildung 10c).^[166]

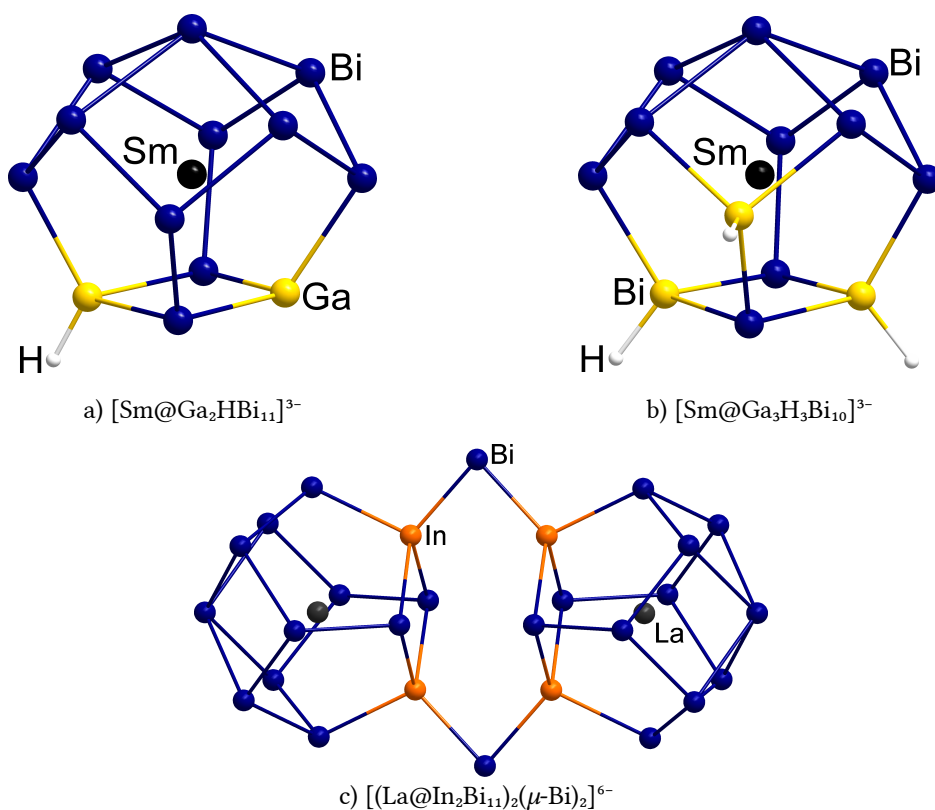


Abbildung 10: Auswahl einiger intermetalloider Cluster mit einer binären-Clusterschale.

Gegenüber homoatomarer *Zintl*-Ionen/Phasen als Edukten bewirkt der Einsatz eines Edukts mit binärer Zusammensetzung eine erhöhte strukturelle als auch elektronische Flexibilität in den Produkten. Dies führt allerdings auch dazu, dass sehr häufig die energetisch günstige kugelförmige Clustertopologie mit 13 bzw. 14 Atomen entsteht.

2 Motivation und Zielsetzung

Die *p*-Block-Elemente in *Zintl*-Phasen, *Zintl*-Anionen und deren Reaktionsprodukten verhalten sich anders als die jeweiligen Atomsorten in anderen Bereichen der Chemie. Dies allein ist ein Grund für umfangreiche Untersuchungen, und man erhofft sich dadurch ein tiefer gehendes Verständnis für das Verhalten dieser Verbindungen.

Darüber hinaus deuten aktuelle Forschungsergebnisse auf die praktische Anwendbarkeit der Verbindungen zur Synthese neuer Materialien hin, die dem technischen Fortschritt dienlich wären. Darauf zielen vor allem die Untersuchungen an Festkörpern ab, die hauptsächlich durch Hochtemperatur-Synthesen zugänglich sind. Reaktionen von Mischungen von Alkalimetallen mit Germanium und Arsen haben sehr interessante Produkte hervorgebracht.^[117] Allerdings ist die Natur der Eduktgemische wenig untersucht. Es sollte daher das System Alkalimetall-Ge-As untersucht werden, um die dort existierenden Verbindungen und deren Eigenschaften besser zu verstehen.

Obwohl die Kombination von Elementen der Gruppen 13 und 15 interessante Stoffe für Anwendungen in der Halbleiter-Produktion hervorbrachte, fand diese bisher kaum Anwendung bei der Synthese intermetalloider und heterometallischer Cluster. In der Hoffnung, eben dies zu verwirklichen, sollten Verbindungen mit Gallium und Bismut hergestellt und umgesetzt werden. Dabei sollten sowohl die oft verwendeten Übergangsmetall- und Lanthanoidkomplexe zur Reaktion gebracht werden, als auch – in Kooperation mit Dr. *Niels Lichtenberger* – Actinoidkomplexe zum Einsatz kommen.

Diese Arbeit sollte einen Beitrag zur Chemie der eben benannten Gebiete leisten, und im besten Falle das Verständnis für Bindungsverhalten, Reaktivität und Materialeigenschaften der Edukte und Produkte aus den durchgeführten Reaktionen verbessern.

3 Kumulativer Teil

Im Rahmen meiner Dissertation wurden bisher zwei Artikel veröffentlicht.

Die elektronischen Zusatzinformationen der Artikel sind im Anhang C mit den Kapitelnummern C.1 bis C.2 zu finden.

Anhang E enthält die zum Abdruck und zur Verwendung der Publikationen notwendigen Genehmigungen der Verlage.

3.1 Main Group Metal-Actinide Magnetic Coupling and Structural Response Upon U^{4+} Inclusion Into Bi, Tl/Bi, or Pb/Bi Cages

Zitat: N. Lichtenberger,* R. J. Wilson,* A. R. Eulenstein,* W. Massa, R. Clérac, F. Weigend, S. Dehnen, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 9033–9036.

* Die Autoren haben zu gleichen Teilen an der Publikation mitgewirkt (geteilte Erstautorenschaft).

Abstract

The encapsulation of actinide ions in intermetalloid clusters has long been proposed but was never realized synthetically. We report the isolation and experimental, as well as quantum chemical, characterization of the uranium-centered clusters $[U@Bi_{12}]^{3-}$, $[U@Tl_2Bi_{11}]^{3-}$, $[U@Pb_7Bi_7]^{3-}$, and $[U@Pb_4Bi_9]^{3-}$, upon reaction of $(EE'Bi_2)^{2-}$ ($E = Ga, Tl, E' = Bi; E = E' = Pb$) and $[U(C_5Me_4H)_3]$ or $[U(C_5Me_4H)_3Cl]$ in 1,2-diaminoethane. For $[U@Bi_{12}]^{3-}$, magnetic susceptibility measurements rationalize an unprecedented anti-ferromagnetic coupling between a magnetic U^{4+} site and a unique radical Bi_{12}^{7-} shell.

Zusammenfassung

In dieser Veröffentlichung wird über die Synthese der ersten Actinoid-zentrierten intermetalloiden Cluster $[U@Bi_{12}]^{3-}$, $[U@Tl_2Bi_{11}]^{3-}$, $[U@Pb_7Bi_7]^{3-}$ und $[U@Pb_4Bi_9]^{3-}$ berichtet. Diese wurden durch Umsetzungen binärer *Zintl*-Anionen der Zusammensetzung $(EE'Bi_2)^{2-}$ ($E = Ga, Tl, E' = Bi; E = E' = Pb$) mit $[U(C_5Me_4H)_3]$ oder $[U(C_5Me_4H)_3Cl]$ in en erhalten und als deren $[K(crypt-222)]^+$ -Salze kristallisiert. Die erhaltenen Verbin-

3.1 Main Group Metal-Actinide Magnetic Coupling and Structural Response Upon U^{4+} Inclusion Into Bi, Tl/Bi, or Pb/Bi Cages

dungen wurden mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse untersucht und die Strukturen der Clusteranionen bestimmt. Weitere angewandte Charakterisierungsmethoden umfassen Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie (ESI-MS), Micro-Röntgenfluoreszenzanalyse (μ -RFA), magnetische Suszeptibilitätsmessungen und quantenchemische Studien.

Für die in dieser Arbeit verwendeten *Zintl*-Anionen ist bekannt, dass diese in Umsetzungen mit $[La(C_5Me_4H)_3]$, La^{3+} -zentrierte intermetalloide Clusteranionen bilden. Da die Ionenradien von U^{3+} und La^{3+} nahezu identisch sind, wurde der Komplex $[U(C_5Me_4H)_3]$ hergestellt und die Reaktivität der genannten *Zintl*-Anionen diesem gegenüber erprobt.

Wird $(GaBi_3)^{2-}$ mit $[U(C_5Me_4H)_3]$ zur Reaktion gebracht, so entsteht eine Verbindung mit dem Clusteranion $[U@Bi_{12}]^{3-}$. Die Anordnung der Atome in diesem Molekül ähnelt stark entsprechenden $[Ln@Sb_{12}]^{3-}$ -Verbindungen ($Ln = Y, La, Ho, Er, Lu$), die kurz vor der Veröffentlichung unserer Arbeit von *Sun* publiziert wurden.^[149] Eine genaue Betrachtung der Strukturparameter des $[U@Bi_{12}]^{3-}$ -Anions und ein Vergleich mit den $[Ln@Sb_{12}]^{3-}$ -Clustern zeigt allerdings auffällige Unterschiede, die nicht durch die unterschiedlichen Atomsorten allein erklärt werden können, sondern auf eine Veränderung in der elektronischen Struktur innerhalb des Clusteranions hinweisen.

Die magnetischen Messungen (SQUID) an der Verbindung konnten mit dem einfachen Bild eines U^{3+} -Ions in einer diamagnetischen Bi_{12}^{6-} -Hülle nicht in Einklang gebracht werden. Vielmehr wies $[K(crypt-222)]_3[U@Bi_{12}] \cdot 1,5en$ ein gegenüber den anderen Verbindungen reduziertes magnetisches Moment auf, das auf eine starke antiferromagnetische Kopplung zwischen einer paramagnetischen Clusterschale und einem U^{4+} -Ion hindeutet. Durch quantenchemische Studien konnten wir zeigen, dass $[U^{4+}@Bi_{12}^{7-}]^{3-}$ tatsächlich die zutreffendere Beschreibung darstellt, und dass nur bei Oxidationsstufen $> +III$ die experimentell bestimmten Strukturparameter reproduziert werden können.

Dazu wurden zwei Rechnungen mit unterschiedlichen Basissätzen durchgeführt. In einer wurden die *s*- und *f*-Elektronen des Uranatoms in das effektive Kernpotential inkludiert, wodurch diese nicht mehr für Bindungen zur Verfügung stehen und die maximale Oxidationsstufe des Uranatoms so auf +3 beschränkt wird. Mit diesem Ansatz entspricht die Struktur nach der Geometrieoptimierung derjenigen der $[Ln@Sb_{12}]^{3-}$ -Cluster. Der zweite Basissatz umfasste explizit alle Elektronen und stellte somit die *f*-Elektronen und *f*-Orbitale für Bindungswechselwirkungen zur Verfügung. Hierdurch sind für das Uranatom höhere Oxidationsstufen als +3 zugänglich, und nur diese Rechnung reproduziert die Strukturparameter des Clusteranions korrekt. Die Veränderung

3.1 Main Group Metal-Actinide Magnetic Coupling and Structural Response Upon U^{4+} Inclusion Into Bi, Tl/Bi, or Pb/Bi Cages

der elektronischen Struktur im Vergleich zu den Ln-Verbindungen wurde auf die Ausbildung einer bindenden Uran-Bismut-Wechselwirkung zurückgeführt, an der d - und f -Orbitale des Uranatoms beteiligt sind. Eine solche Wechselwirkung und die zugehörige Veränderung der magnetischen Eigenschaften war zuvor von keinem intermetalloidem Cluster berichtet worden.

Zudem konnte experimentell gezeigt werden, dass die Verbindung auch ausgehend von der U(IV)-Verbindung $[U(C_5Me_4H)_3Cl]$ dargestellt werden kann. Dies bestätigt indirekt die aus den DFT-Rechnungen abgeleiteten Ergebnisse.

Für die binären Anionen $(TlBi_3)^{2-}$ und $(Pb_2Bi_2)^{2-}$ wurden die Clusteranionen $[U@Tl_2Bi_{11}]^{3-}$, $[U@Pb_7Bi_7]^{3-}$ und $[U@Pb_4Bi_9]^{3-}$ mit bereits aus den entsprechenden Lanthanoidverbindungen bekannten Strukturmotiven erhalten. Die Ladung des $[U@Tl_2Bi_{11}]^{3-}$ -Ions ist jedoch im Vergleich zu den analogen Lanthanoidverbindungen um eins reduziert, was ebenfalls auf eine Oxidation der Uranatome von +3 in der Startverbindung zu +4 im finalen Produkt hinweist. Auch die Cluster $[U@Pb_7Bi_7]^{3-}$ und $[U@Pb_4Bi_9]^{3-}$ enthalten demnach zentrale U^{4+} -Ionen. In Fall dieser Cluster kann die Ladung des Zentralatoms auch nicht ohne weiteres aus der Gesamtladung abgeleitet werden, da sich die Zusammensetzung der Clusterschale entsprechend der Ladung des Zentralatoms ändern kann, was für eine entsprechende Ladungskompensation sorgt. Das Verhältnis der Atomsorten in den Anionen ist für die Elementkombination Tl-Bi und Pb-Bi allerdings mittels gängiger Röntgenbeugungsexperimente zu ermitteln. Erst die Kombination von ESI-MS und μ -RFA gab Aufschluss über die Zusammensetzung der Clusterhüllen. Diese und die magnetischen Suszeptibilitätsmessungen sind klar mit der Anwesenheit von U^{4+} -Ionen in den Clustern im Einklang. Zur weiteren Bestätigung der Oxidationsstufe der Uranatome wurden auch diese Synthesen ausgehend von der U(IV)-Verbindung $[U(C_5Me_4H)_3Cl]$ durchgeführt und verliefen mit gleichbleibenden oder besseren Ausbeuten. Es bleibt allerdings ungeklärt, wie es zur Oxidation von U(III) der ursprünglichen Ausgangsverbindung kam.

Es gelang uns, die ersten Actinoid-zentrierten intermetalloiden Cluster darzustellen und die Bindungssituationen in diesen näher zu beleuchten. Die Ergebnisse zeigen, dass es deutliche Unterschiede zu den entsprechenden Lanthanoidverbindungen gibt und dass eine weitere Untersuchung dieser Verbindungsklasse angezeigt ist. Abbildung 11 zeigt die Strukturen der in der Publikation präsentierten Clusteranionen. Eine Fortsetzung dieser Arbeit fand sich nach der Synthese von $[Th(C_5Me_4H)_3Cl]$ durch Dr. *Niels Lichtenberger* in meiner anschließenden Umsetzung zu einem bisher nicht bekannten Th-Bi-Clusteranion. Hierüber wird in Kapitel 4.2 berichtet.

3.1 Main Group Metal-Actinide Magnetic Coupling and Structural Response Upon U^{4+} Inclusion Into Bi, Tl/Bi, or Pb/Bi Cages

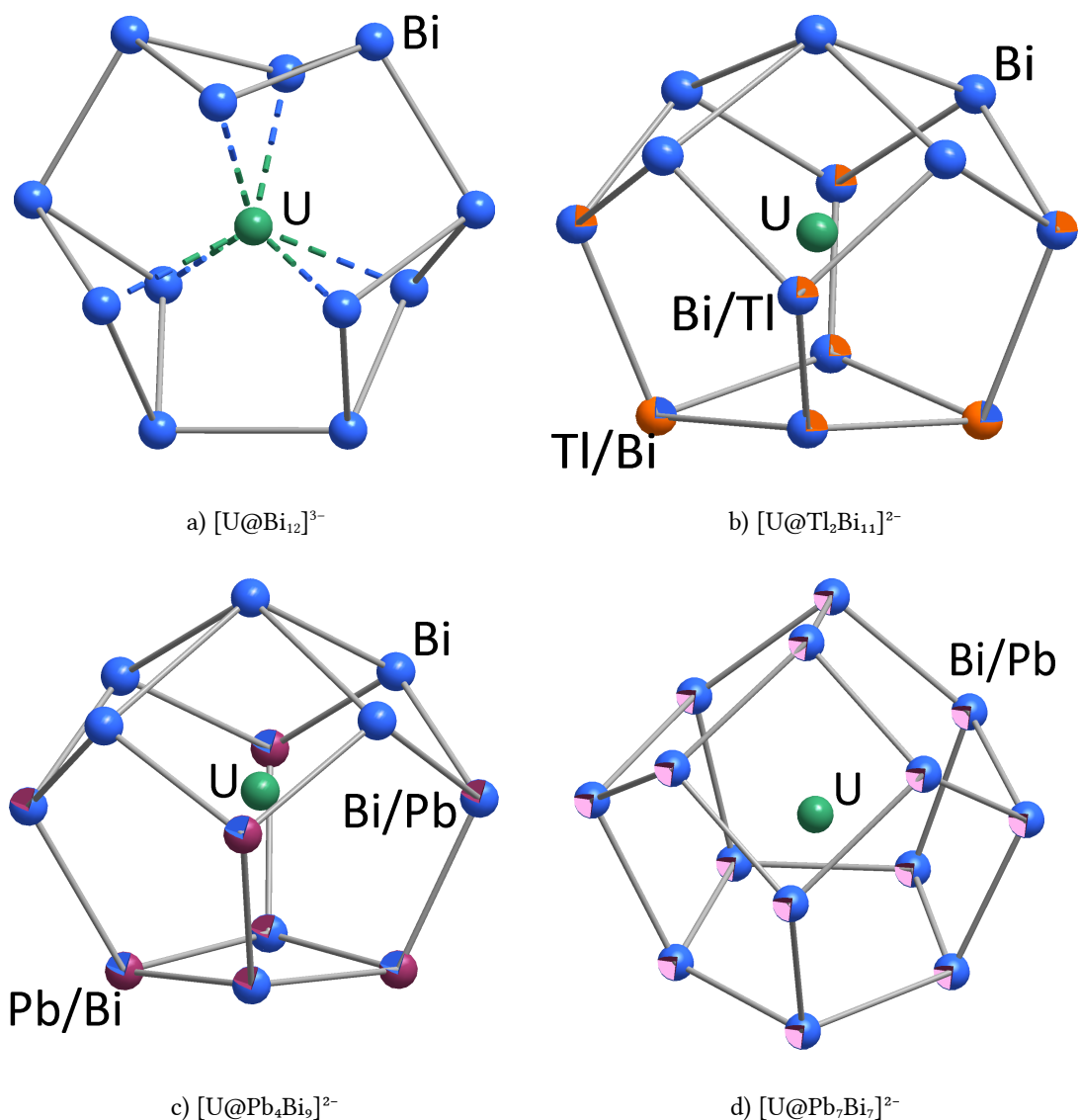


Abbildung 11: Strukturen der ersten Actinoid-zentrierten intermetalloiden Cluster.^[167] Für in den Kristallstrukturen nicht unterscheidbare Elementkombinationen sind energetisch präferierte Isomere durch Oktandendarstellung unter Dominanz der jeweiligen Farben hervorgehoben.

Eigener Anteil

Die Idee für die Umsetzungen binärer *Zintl*-Anionen mit Actinoidkomplexen entwickelten Prof. Dr. *Stefanie Dehnen* und Dr. *Niels Lichtenberger* auf einer Konferenz im Jahr 2014 zusammen mit *Stosh A. Kozimor* vom Los Alamos National Laboratory. Ziel war es, Verbindungen herzustellen, an denen die Wechselwirkungen zwischen f -

3.1 Main Group Metal-Actinide Magnetic Coupling and Structural Response Upon U^{4+} Inclusion Into Bi, Tl/Bi, or Pb/Bi Cages

Block- und Hauptgruppenelementen studiert werden können. Um die Umsetzbarkeit dieser Idee zu testen hat Dr. *Niels Lichtenberger* zunächst die Verbindung $[U(C_5Me_4H)_3]$ hergestellt und mit dem von ihm hauptsächlich verwendeten Edukt $[K(crypt-222)]_2(TlBi_3) \cdot 0,5en$ umgesetzt. Das Produkt dieser Umsetzung wurde durch eine Kombination von Einkristall-Röntgenstrukturanalyse, Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse und quantenchemischen Studien als $[K(crypt-222)]_2[K(crypt-222) \cdot (en)] [U@Tl_2Bi_{11}] \cdot tol$ bestimmt. Anhand dieses Strukturmodells konnte bereits die Oxidation von U(III) zu U(IV) geschlussfolgert werden. Aufgrund ausgeprägter Fehlordinungen in der Struktur sowie einer schlechten Kristallqualität wurde die endgültige Verfeinerung durch Prof. Dr. *Werner Massa* abgeschlossen.

Um ein umfassenderes Bild der Reaktivität binärer *Zintl*-Anionen gegenüber $[U(C_5Me_4H)_3]$ zu erhalten stellte Dr. *Niels Lichtenberger* den Eduktkomplex Dr. *Robert J. Wilson* und mir zur Verfügung. Die entsprechenden Umsetzungen mit dem von mir bearbeitetem Edukt $(GaBi_3)^{2-}$, beziehungsweise dem von Herrn *Wilson* bearbeitetem $(Pb_2Bi_2)^{2-}$, sowie die entsprechenden Einkristallstrukturanalysen führten wir eigenständig durch, wobei alle finalen Strukturverfeinerungen durch Prof. Dr. *Werner Massa* erfolgten.

Alle massenspektrometrischen Analysen wurden in Zusammenarbeit mit der zentralen Abteilung für Massenspektrometrie und Elementanalytik durchgeführt, wobei der jeweilige Experimentator die Probenvorbereitung übernahm und die Messungen durch *Jan Bamberger* und Dr. *Uwe Linne* in unserem Beisein erfolgten. Die Anfertigung der Proben für die magnetischen Messungen wurden ebenfalls durch den jeweiligen Experimentator durchgeführt – die Messungen selbst wurden in einer Kooperation durch Dr. *Rodolphe Clérac* vorgenommen. PD Dr. *Florian Weigend* übernahm alle quantenchemischen Rechnungen. Das Verfassen des Manuskripts erfolgte im Dialog, und alle Personen trugen zu allen Teilen der Veröffentlichung bei. Insbesondere das tiefere Verständnis der Bindungsverhältnisse im ungewöhnlichen Clusteranion $[U@Bi_{12}]^{3-}$ entstand durch Diskussionen zwischen allen beteiligten Autoren.



Main Group Metal–Actinide Magnetic Coupling and Structural Response Upon U^{4+} Inclusion Into Bi, Tl/Bi, or Pb/Bi Cages

Niels Lichtenberger,^{†,||} Robert J. Wilson,^{†,||} Armin R. Eulenstein,^{†,||} Werner Massa,[†] Rodolphe Clérac,^{§,⊥} Florian Weigend,[‡] and Stefanie Dehnen^{*,†}

[†]Fachbereich Chemie und Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften (WZMW), Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, 35043 Marburg, Germany

[‡]Institut für Nanotechnologie, Karlsruher Institut für Technologie, Hermann-von-Helmholtz Platz 1, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany

[§]CNRS, CRPP, UPR 8641, F-33600 Pessac, France

[⊥]Univ. Bordeaux, CRPP, UPR 8641, F-33600 Pessac, France

Supporting Information

ABSTRACT: The encapsulation of actinide ions in intermetallic clusters has long been proposed but was never realized synthetically. We report the isolation and experimental, as well as quantum chemical, characterization of the uranium-centered clusters $[U@Bi_{12}]^{3-}$, $[U@Tl_2Bi_{11}]^{3-}$, $[U@Pb_7Bi_7]^{3-}$, and $[U@Pb_4Bi_9]^{3-}$, upon reaction of $(EE'Bi_2)^{2-}$ ($E = Ga, Tl, E' = Bi; E = E' = Pb$) and $[U(C_5Me_4H)_3]$ or $[U(C_5Me_4H)_3Cl]$ in 1,2-diaminoethane. For $[U@Bi_{12}]^{3-}$, magnetic susceptibility measurements rationalize an unprecedented antiferromagnetic coupling between a magnetic U^{4+} site and a unique radical Bi_{12}^{7-} shell.

Ligand-free metal clusters, often described as superatomic systems,¹ show intriguing size-dependent electronic properties, which define their optoelectronic behavior, reactivity, and magnetism.² Moreover, multimetallic clusters can be viewed as nanosized alloys or as doped (semi)metal particles, making them attractive to experimentalists as well as theorists in this field.³ They are regarded as promising catalysts and as precursors to novel intermetallic phases with new structural patterns. Here, intermetallic clusters $[M@E_n]$ that are obtained by encapsulation of transition and lanthanide metal atoms (M) in main group element clusters (E_n) turned out to be ideal candidates for such systems. They have been intensely studied over the past two decades by a variety of synthetic approaches⁴ and by spectroscopy⁵ and quantum chemistry.⁶

In contrast, stable actinide-centered main group metal clusters have been predicted theoretically but heretofore not confirmed experimentally.⁷ The realization of such clusters would be of great interest in regard to their structural, bonding, and magnetic properties, and would further complement the dynamic research taking place in the field of actinide chemistry.⁸ Binary main group metal shells display remarkable flexibility of composition, nuclearity, and charge and thus represent ideal systems for trapping metal atoms with flexible oxidation states.

Herein we report the successful transfer of a synthetic approach, formerly applied to the syntheses of ternary lanthanide-centered main group metal clusters,⁹ to their first actinide-centered analogs $[K(crypt-222)]_3[U@Bi_{12}] \cdot tol \cdot 1.5en$ (**1**), $[K(crypt-222)]_2[K(crypt-222)(en)][U@Tl_2Bi_{11}] \cdot tol$ (**2**), and $[K(crypt-222)]_3[U@Pb_7Bi_7]_{0.66}[U@Pb_4Bi_9]_{0.34} \cdot 2tol$ (**3**). Compounds **1–3** exhibit unique structural and electronic peculiarities not observed in the Ln congeners. They were first synthesized by reactions of $[K(crypt-222)]_2(EE'Bi_2) \cdot en$ ($E = Ga, Tl, E' = Bi; E = E' = Pb$)¹⁰ with $[U(C_5Me_4H)_3]$ ¹¹ (denoted as $[UCp^{\#}_3]$ in the following) in 1,2-diaminoethane (*en*) and were characterized by means of X-ray diffraction, electrospray ionization (ESI) mass spectrometry, micro X-ray fluorescence spectroscopy (μ -XFS), quantum chemistry, and magnetic measurements.

Compound **1** was obtained as black crystalline prisms in ~13% yield upon using $(GaBi_3)^{2-}$ as the binary precursor. In the anion in compound **1** (Figure 1), a U atom is surrounded by an unprecedented polybismuthide architecture ($U-Bi_B$ 3.119(3)–3.167(3) Å; $U-Bi_A$ 3.463(3)–3.545(3) Å). The doughnut-like Bi_{12} shell may be described as an assembly of three Bi_4 butterfly-like moieties (Bi_A-Bi_B 3.051(4)–3.109(4) Å), which are linked by three shorter Bi_A-Bi_A contacts along

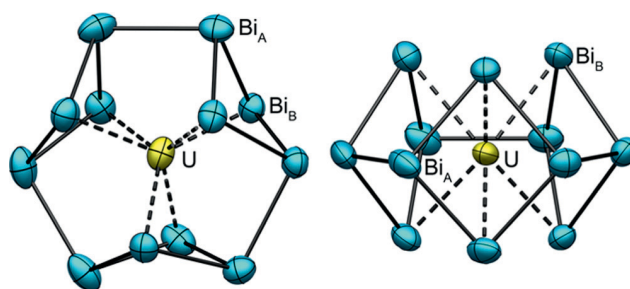


Figure 1. Top (left) and side (right) views of the molecular structure of one of the two individual anions, $[U@Bi_{12}]^{3-}$, in **1** (thermal ellipsoids at 50% probability). Structural details are given in Table S2.

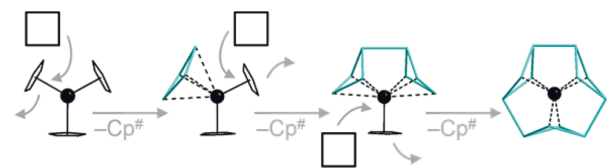
Received: May 6, 2016

Published: July 8, 2016

the molecular “equator” (3.018(4)–3.046(4) Å). The structure is related to that of known lanthanide-centered 14-atom cages (Figure S13). However, the $[\text{U}@\text{Bi}_{12}]^{3-}$ anion lacks two atoms at the molecular “poles” that would otherwise complete a spherical cluster shell like that of $[\text{Ln}@\text{Sn}_7\text{Bi}_7]^{4-}$ or the oblate cluster $[\text{Pd}_3@\text{Sn}_8\text{Bi}_6]^{4-}$.^{9b,12} The relatively large number of 69 valence electrons in **1** precludes the adoption of any known 12-atom topology, like an icosahedron, a recently reported D_{2d} symmetric structure, or a hexagonal prism.^{6b,13}

Despite reacting a binary anion, $(\text{GaBi}_3)^{2-}$, we did not obtain a ternary cluster anion. However, it is known that $(\text{GaBi}_3)^{2-}$ is sensitive to disproportionation into elemental Ga^0 and polybismuthides, cf. the formation of Bi_{11}^{3-} and Bi_4^{2-} from $(\text{GaBi}_3)^{2-}$ in pyridine.¹⁴ The structure of the anion in **1** suggests that $(\text{GaBi}_3)^{2-}$ again undergoes disproportionation and concomitant formation of Ga^0 beside Bi_4^{2-} , the latter of which successively replace precursor ligands. As illustrated in Scheme 1, organic 6π Hückel aromatic systems are thus replaced with inorganic ones.

Scheme 1. Calculated Minimum Structures Showing Folding and Coupling of Bi_4^{2-} Rings (turquoise) As They Replace $\text{Cp}^\#$ Ligands Around the U Ion during Formation of $[\text{U}@\text{Bi}_{12}]^{3-}$



Quantum chemical calculations reproduce the folding and thus dearomatization of the Bi_4^{2-} rings upon substitution of the second and third ligand and subsequent Bi–Bi bond formation. The third exchange step produces the unique $[\text{U}@\text{Bi}_4]^{3-} = [\text{U}@\text{Bi}_{12}]^{3-}$ anion in **1**. We consider the shown pathway to be chemically more plausible than trapping of a U ion by an anionic Bi_{12} shell preformed without a (templating) metal atom.

One might assume that the cluster anion in **1** consists of a U^{3+} ion that is surrounded by a diamagnetic Bi_{12}^{6-} shell. However, magnetic measurements of **1** (*vide infra*) indicate the presence of U^{4+} . The anion in **1** should thus be formally described as $[\text{U}^{4+}@\text{Bi}_{12}^{7-}]^{3-}$, with a radical Bi_{12}^{7-} shell. An odd electron number is a very uncommon feature of main group polyanions and has so far only been observed for the polygermanide shell of the intermetallic cluster anion $[\text{Ru}@\text{Ge}_{12}]^{3-}$.^{13a} To confirm the findings, we produced compound **1** directly from a U^{4+} precursor, $[\text{UCp}^\#_3\text{Cl}]$,^{11a} thus corroborating the preference for this oxidation state in the present system.

DFT calculations¹⁵ helped to rationalize the experimental findings of an oxidation state higher than U^{3+} and shorter Bi–Bi distances between the Bi_4 rings than within them. The most favorable orbital occupation (in D_{3h} symmetry) is a doublet state (with slight spin contamination, $\langle S^2 \rangle = 0.79$) at level ECP78,^{15c,h} TZVP,^{15f,h} B3LYP,^{15b,d} COSMO.^{15e} Bi–Bi distances are 3.090 Å within the Bi_4 rings and 2.971 Å between them, reproducing the experimental trend. Notably, this is reverse of calculations of a bare Bi_{12}^{6-} unit with respective values of 3.043 and 3.138 Å. This indicates that the f electrons are involved in the bonding (otherwise a quartet state would be expected), leading to strengthening of the $\text{Bi}_A\text{--Bi}_A$ bonds. For

elucidation, we considered the frontier orbitals of the bare Bi_{12}^{6-} unit and inspected the changes upon inserting a U atom (Figure 2). The LUMO of Bi_{12}^{6-} (a_2'') is a combination of p_z

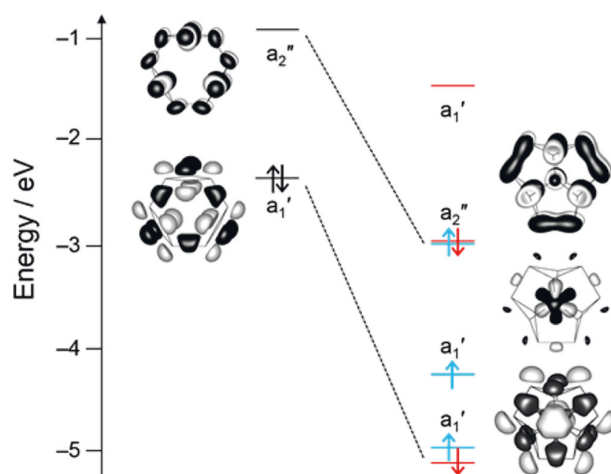


Figure 2. Frontier orbitals of Bi_{12}^{6-} and $[\text{U}@\text{Bi}_{12}]^{3-}$. Contours are drawn at ± 0.025 au. The (singly occupied) open shell orbitals of $[\text{U}@\text{Bi}_{12}]^{3-}$ are indicated by blue (α) or red (β) color.

orbitals, being antibonding within the Bi_4 rings, but bonding between them. Insertion of a U atom stabilizes this MO by admixture of the f_z^3 orbital (also a_2'') and its occupation. This results in elongation of bonds within the Bi_4 rings and shortening between them. The unpaired (f) electron occupies an a_1' orbital; a second a_1' orbital is a bonding combination of the HOMO of the Bi_{12}^{6-} unit and the d_z^2 of U, again being antibonding within the Bi_4 rings and bonding between them. Further f (as well as d and s) contributions occur in the other MOs, leading to a (Mulliken)¹⁶ population of 1.80 electrons and (weak) antiferromagnetic coupling. This is reflected by a surplus of 1.36 α electrons at U and 0.05 β electrons for each of the six Bi atoms closest to U, in line with the magnetic measurements that indicate antiferromagnetic coupling (*vide infra*) and the slight deviation of $\langle S^2 \rangle$ from the ideal value of 0.75.

The crucial role of the f electrons becomes even more evident when they are included in the effective core potential, MWB-ECP-81.^{15g} This restricts the bonding activity of the U atom to its s and d electrons and its maximum oxidation state to +3. Calculated distances within the Bi_4 rings are then shorter (3.027 Å), while between them they are longer (3.200 Å). Hence, the use of f electrons, formally producing U^{4+} , must be considered for the computed structural trend to agree with the experimental observation.

A similar anion was reported very recently for Ln^{3+}/Sb clusters.¹⁷ However, as f electrons are not involved in the bonding of Ln^{3+} ions, no folding of the main group metal four-membered rings is observed, and the bond lengths within/between the main group metal four-membered rings comply with the trend that was calculated for $[\text{U}@\text{Bi}_{12}]^{3-}$ when forcing it into a U^{3+} situation. This supports once more the involvement of f electrons in the bonding of **1** and rationalizes its electronic and magnetic peculiarities.

To explore whether the result obtained with $(\text{GaBi}_3)^{2-}$ was due to the group 13/15 elemental combination in general or due to the inhomogeneous Ga/Bi combination in particular, we

further tested the pseudo-homoatomic anion (TiBi_3) $^{2-}$. This afforded **2** in a 65% yield. The cluster anion in **2**, $[\text{U}@\text{Ti}_2\text{Bi}_{11}]^{3-}$, adopts a 13-atom cage structure with a 2:11 ratio of the group 13:15 elements, as confirmed by μ -XFS analysis (see Table S6). The composition is in agreement with quantum chemical studies applying DFT methods¹⁵ along with first-order perturbation theory that also allows for the assignment of atomic positions of atoms of similar nuclear charge.¹⁸ Although the overall topology and formation mechanism of the 13-atom cage is known,^{13c} the anion in **2** exhibits some structural peculiarities (Figure 3). A notable folding of the basal face is

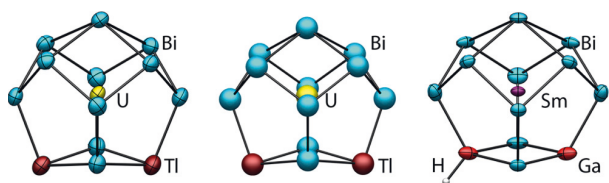


Figure 3. Experimentally determined structures (thermal ellipsoids at 50% probability) of $[\text{U}@\text{Ti}_2\text{Bi}_{11}]^{3-}$ (left, for structural parameters see Table S3) and $[\text{Sm}@\text{Ga}_2\text{HBi}_{11}]^{3-}$ (right)^{9d} and the optimized structure of $[\text{U}@\text{Ti}_2\text{Bi}_{11}]^{3-}$, as obtained from DFT calculations (center).

observed, in agreement with DFT calculations for $[\text{U}@\text{Ti}_2\text{Bi}_{11}]^{3-}$. This is probably due to the relatively large (anionic) Ti atoms that do not allow for a planar four-membered Ti_2Bi_2 ring.

The total charge of the cluster is 3 $^-$. However, unlike the situation in the Sm^{3+} clusters in $[\text{K}(\text{crypt-222})]_3[\text{Sm}@\text{Ga}_2\text{HBi}_{11}]_{0.9}[\text{Sm}@\text{Ga}_2\text{H}_3\text{Bi}_{10}]_{0.1}\cdot\text{en}\cdot\text{tol}$,^{9d} there is no indication for a protonation of the (Lewis-basic) “ Ti^{2-} ” atoms in the high-resolution mass spectrum (see Figure S18). This, along with the magnetic measurements (*vide infra*), confirms the formal 4+ oxidation state of the U atom. Again, a formation from $[\text{UCp}^{\#}_3\text{Cl}]$ is successful, in accordance with the given oxidation state.

As another validation of the observed inclusion of U^{4+} , we reacted $[\text{UCp}^{\#}_3]$ with the $(\text{Pb}_2\text{Bi}_2)^{2-}$ anion,¹⁹ from which well-studied Ln^{3+} compounds have been previously derived.^{9e} Compound **3** crystallizes from this reaction in ~28% yield. It is isomorphic with the known Nd^{3+} compound, $[\text{K}(\text{crypt-222})]_3[\text{Nd}@\text{Pb}_6\text{Bi}_8]_{0.545}[\text{Nd}@\text{Pb}_3\text{Bi}_{10}]_{0.455}\cdot 2\text{tol}$.^{9e} Again, magnetic measurements (*vide infra*) are in agreement with a 4+ oxidation state for the U atom, which agrees with the observation that compound **3** can also be directly obtained from $[\text{UCp}^{\#}_3\text{Cl}]$. Because the clusters in **3** have overall 3 $^-$ charges, their formulations differ from those in the Nd^{3+} congener: $[\text{U}^{4+}@\text{Pb}_7\text{Bi}_7]^{7-}]^{3-}$ and $[\text{U}^{4+}@\text{Pb}_4\text{Bi}_9]^{7-}]^{3-}$ in agreement with all further analytic data.

As shown in Figure 4, the χT product is about $0.66 \text{ cm}^3 \text{ K/mol}$ for **1** and $1.0 \text{ cm}^3 \text{ K/mol}$ for **2** and **3** at 270 K. The high temperature value for **2** and **3** most likely indicates the presence of a U^{4+} center here, although these data alone cannot exclude 3+ and 5+ oxidation states.^{8b} In the case of **1**, the lower χT product at 270 K supports a strong antiferromagnetic coupling between the $S = 1/2$ radical Bi_{12}^{7-} shell and the U^{4+} magnetic center. The almost identical temperature dependence of the magnetic susceptibility, and particularly the low 1.8-K χT values for **2** and **3** (0.09 and $0.11 \text{ cm}^3 \text{ K/mol}$, respectively), leave no doubt of the 4+ oxidation state of the U site,^{8b} in agreement with the above-mentioned compositions and total charges of

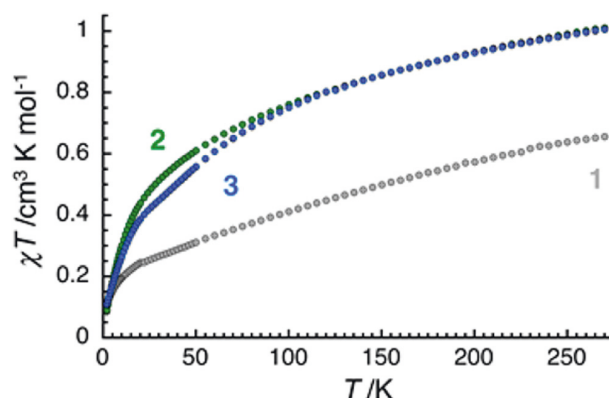


Figure 4. Temperature dependence of χT (magnetic susceptibility $\chi = M/H$ per mole of cluster at 0.1 and 1 T below and above 100 K, respectively) for **1–3**.

the anions in **2** and **3**. For **1**, the strong antiferromagnetic coupling between the radical Bi_{12}^{7-} shell and the U^{4+} centers induces a thermal decrease of the χT product that is superposed to the intrinsic magnetic properties of the actinide ion seen in **2** and **3**. The low 1.8 K χT value ($0.10 \text{ cm}^3 \text{ K/mol}$) suggests that the resulting magnetic entity has a singlet or weakly paramagnetic ground state.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/jacs.6b04363.

Crystallographic data (CIF)

Crystallographic data (CIF)

Crystallographic data (CIF)

Details on syntheses, single-crystal XRD, EDX, μ -XFS, ESI-MS, magnetic measurements, DFT studies (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*dehnen@chemie.uni-marburg.de

Author Contributions

These authors contributed equally.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

Financial support by Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) within the framework of GRK1782, University of Bordeaux, Conseil Régional d'Aquitaine, CNRS, Marburg University Research Academy (MARA). We thank C. Donsbach for help with μ -XFS and F. Kraus and S. Rudel for provision of UCl_4 .

■ REFERENCES

- (a) Jena, P. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 1432. (b) Luo, Z. X.; Castleman, A. W. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2931.
- (a) McCoy, R. S.; Choi, S.; Collins, G.; Ackerson, B. J.; Ackerson, C. J. *ACS Nano* **2013**, *7*, 2610. (b) Reveles, J. U.; Clayborne, P. A.; Reber, A. C.; Khanna, S. N.; Pradhan, K.; Sen, P.; Pederson, M. R. *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 310.
- (a) Medel, V. M.; Reveles, J. U.; Khanna, S. N.; Chauhan, V.; Sen, P.; Castleman, A. W. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2011**, *108*, 10062. (b) Korber, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 3216.

- (4) (a) Sevov, S. C.; Goicoechea, J. M. *Organometallics* **2006**, *25*, 5678. (b) Scharfe, S.; Kraus, F.; Stegmaier, S.; Schier, A.; Fässler, T. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 3630. (c) Fässler, T. F. *Struct. Bonding (Berlin, Ger.)* **2011**, *140*, 91. (d) Weinert, B.; Dehnen, S. *Structure and Bonding (Berlin)*; Springer: Berlin, 2016 [10.1007/430_2015_5002](https://doi.org/10.1007/430_2015_5002).
- (5) (a) Cui, L.-F.; Huang, X.; Wang, L.-M.; Li, J.; Wang, L.-S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 742. (b) Grubisic, A.; Wang, H. P.; Ko, Y. J.; Bowen, K. H. J. *Chem. Phys.* **2008**, *129*, 054302. (c) Grubisic, A.; Ko, Y. J.; Wang, H. P.; Bowen, K. H. J. *Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10783.
- (6) (a) Li, T.; Feng, Z.; Jing, C.; Hong, F.; Cao, S.; Zhang, J. *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *543*, 106. (b) Goicoechea, J. M.; McGrady, J. E. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 6755.
- (7) (a) Singh, A. K.; Kumar, V.; Kawazoe, Y. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 15187. (b) Dognon, J. P.; Clavaguera, C.; Pyykkö, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 1427. (c) Dognon, J.-P.; Clavaguera, C.; Pyykkö, P. *C. R. Chim.* **2010**, *13*, 884. (d) Dognon, J.-P.; Clavaguera, C.; Pyykkö, P. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2843.
- (8) (a) Hayton, T. W. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2956. (b) Kindra, D. R.; Evans, W. J. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 8865. (c) La Pierre, H. S.; Meyer, K. *Prog. Inorg. Chem.* **2014**, *58*, 303. (d) Liddle, S. T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 8604. (e) Meihaus, K. R.; Long, J. R. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 2517.
- (9) (a) Lips, F.; Clérac, R.; Dehnen, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 960. (b) Lips, F.; Holynska, M.; Clérac, R.; Linne, U.; Schellenberg, I.; Pöttgen, R.; Weigend, F.; Dehnen, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1181. (c) Weinert, B.; Weigend, F.; Dehnen, S. *Chem. - Eur. J.* **2012**, *18*, 13589. (d) Weinert, B.; Müller, F.; Harms, K.; Clérac, R.; Dehnen, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 11979. (e) Ababei, R.; Massa, W.; Weinert, B.; Pollak, P.; Xie, X.; Clérac, R.; Weigend, F.; Dehnen, S. *Chem. - Eur. J.* **2015**, *21*, 386.
- (10) crypt-222 = 4,7,13,16,21,24-hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosane.
- (11) (a) Cloke, F. G. N.; Hawkes, S. A.; Hitchcock, P. B.; Scott, P. *Organometallics* **1994**, *13*, 2895. (b) Parry, J.; Carmona, E.; Coles, S.; Hursthouse, M. J. *Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2649. (c) del Mar Conejo, M.; Parry, J. S.; Carmona, E.; Schultz, M.; Brennann, J. G.; Beshouri, S. M.; Andersen, R. A.; Rogers, R. D.; Coles, S.; Hursthouse, M. *Chem. - Eur. J.* **1999**, *5*, 3000. (d) Evans, W. J.; Kozimor, S. A.; Ziller, J. W.; Fagin, A. A.; Bochkarev, M. N. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3993.
- (12) (a) Lips, F.; Clérac, R.; Dehnen, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14168. (b) Withers, N. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 752.
- (13) (a) Espinoza-Quintero, G.; Duckworth, J. C.; Myers, W. K.; McGrady, J. E.; Goicoechea, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1210. (b) Mitzinger, S.; Broeckaert, L.; Massa, W.; Weigend, F.; Dehnen, S. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 3866. (c) Mitzinger, S.; Broeckaert, L.; Massa, W.; Weigend, F.; Dehnen, S. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 10480.
- (14) Weinert, B.; Eulenstein, A. R.; Ababei, R.; Dehnen, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 4704.
- (15) (a) TURBOMOLE V7.0 2015, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989–2007; TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>. (b) Lee, C. T.; Yang, W. T.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1988**, *37*, 785. (c) Küchle, W.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. *Mol. Phys.* **1991**, *74*, 1245. (d) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648. (e) Klamt, A.; Schüürmann, G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 799. (f) Eichkorn, K.; Weigend, F.; Treutler, O.; Ahlrichs, R. *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119. (g) Moritz, A.; Cao, X. Y.; Dolg, M. *Theor. Chem. Acc.* **2007**, *117*, 473. (h) Moritz, A.; Dolg, M. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *121*, 297.
- (16) Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833.
- (17) Min, X.; Popov, I. A.; Pan, F. X.; Li, L. J.; Matito, E.; Sun, Z. M.; Wang, L. S.; Boldyrev, A. I. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 5531.
- (18) (a) Weigend, F.; Schrödt, C. *Chem. - Eur. J.* **2005**, *11*, 3559. (b) Weigend, F.; Schrödt, C.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 10380.
- (19) Ababei, R.; Heine, J.; Holynska, M.; Thiele, G.; Weinert, B.; Xie, X.; Weigend, F.; Dehnen, S. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11295.

3.2 $K_2Ge_3As_3$: A Narrow Band-Gap Zintl Phase with One-Dimensional Substructure $\frac{1}{\infty} \{ (Ge_3As_3)^{2-} \}$

Zitat: A. R. Eulenstein, D. Bogdanovski, H. Reinhardt, V. Miß, B. Roling, N. Hampp, R. Dronskowski, S. Dehnen, *Chem. Mat.* **2019**, 31, 8839–8849.

Abstract

The novel ternary phase $K_2Ge_3As_3$ was prepared by fusion of the elements. It crystallizes in very thin, deeply black fibers exhibiting metallic luster. The appearance is in accordance with its crystal structure that comprises an unprecedented one-dimensional anionic substructure, $\frac{1}{\infty} \{ (Ge_3As_3)^{2-} \}$, and it reflects its optical absorption properties. Both an experimental UV-visible spectrum and density functional theory (DFT)-based band structure calculations hint towards a narrow band gap semiconductor. The band gap obtained from DFT using the SCAN functional is approximately 1.4 eV, in excellent agreement with the experimental data. We present synthesis, structure, electronic properties, and the bonding character of this new *Zintl* phase. Impedance spectroscopy reveals similar electronic and ionic conductivity of the phase.

Zusammenfassung

In dieser Veröffentlichung wird eine neue Verbindung im ternären System der Elemente K, Ge und As beschrieben. Durch Anwendung einer geeigneten Hochtemperatursynthese konnte die Verbindung $K_2Ge_3As_3$ hergestellt, isoliert und umfassend charakterisiert werden.

Wie unter 1.4 hervorgehoben, verdanken viele Arbeiten aus dem Arbeitskreis *Dehnen* ihre Existenz der strukturellen und elektronischen Flexibilität binärer, hochreduzierter Anionen. Bisher war das P_4 -analoge $(Ge_2As_2)^{2-}$ -Anion nur in Spuren durch Extraktion von Gemischen der nominellen Zusammensetzung $KGeAs$ zugänglich.^[117] Der ursprüngliche Plan dieser Studie war, zu testen ob nicht durch die Wahl einer anderen Stöchiometrie die Ausbeute von Verbindungen mit diesem Anion verbessert werden könnte, um es effizienter als Edukt zur Synthese neuer intermetalloider Verbindungen einsetzen zu können. Durch die Synthese der bekannten Phase K_2GeAs_2 ^[168] sollte be-

3.2 $K_2Ge_3As_3$: A Narrow Band-Gap Zintl Phase with One-Dimensional Substructure

stimmt werden, ob deren Extraktion dieser einen direkteren Zugang zu einer Verbindung mit dem $(Ge_2As_2)^{2-}$ -Anion liefert.

Die Empfehlung in der Originalliteratur lautet, die Substanz in Korundgefäßen in evakuierten Quarzampullen durch Schmelzreaktionen herzustellen. Aufgrund der Erfahrung, dass ein solches Vorgehen oft zu Inhomogenitäten führt, wurde stattdessen ein anderes Vorgehen gewählt in dem erst ein Regulus der Elemente hergestellt wurde, und dieser in einem zweiten Schritt aufgereinigt wurde. Dazu wurde ein Gemisch der nominellen Zusammensetzung „ K_2GeAs_2 “ in einem graphitisiertem Quarzrohr unter Normaldruck mit einem Sauerstoffbrenner aufgeschmolzen. Nachdem durch Konvektion eine homogene Mischung entstand, wurde diese abgekühlt.

Es ergab sich ein metallisch erscheinender, sehr harter Regulus, der im Pulverdiffraktogramm eine Vielzahl von Reflexen zeigte. Bei Erhitzen des Materials im Rahmen eines TGA/DSC-Experiments tritt erst bei 750 °C eine exotherme Reaktion gepaart mit Massenabnahme ein. Da vermutet wurde, dass die Vielzahl nicht zuordenbarer Reflexe im Pulverdiffraktogramm wie vorhergesagt durch die Präsenz mehrerer Phasen verursacht wurde sollte ein Aufreinigungsschritt folgen. Dazu wurde fein zerriebenes Material des Regulus in ein Korundschiffchen gegeben, dieses in eine Quarzampulle eingeführt, die Ampulle evakuiert und einer thermischen Behandlung bei einer maximalen Temperatur von 750 °C unterworfen. Da dies in einem Röhrenofen geschah, unterlag die Probe einem Temperaturgradienten mit der heißesten Stelle am Ende der Ampulle. Nach Entnahme des Schiffchens aus der Ampulle war ein gegenüber dem Edukt stark veränderte Morphologie ersichtlich.

Unter dem Lichtmikroskop wurde die homogene Natur des Produkts festgestellt. Es entstehen luft- und feuchtigkeitsempfindliche, fadenförmige Kristalle. Röntgenfluoreszenzspektroskopie an diesen deutete auf ein Verhältnis K:Ge:As von 2:3:3 hin.

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse an einem ausgewählten Bündel parallel orientierter Fasern führte zu einem Strukturmodell, das diese Zusammensetzung bestätigte (Abbildung 12).

3.2 $K_2Ge_3As_3$: A Narrow Band-Gap Zintl Phase with One-Dimensional Substructure

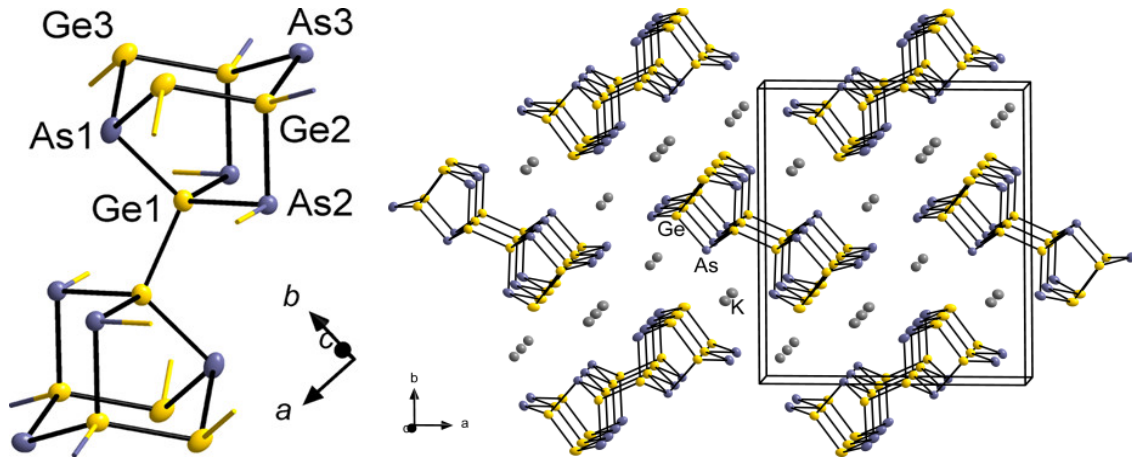


Abbildung 12: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $K_2Ge_3As_3$. Links: zwei durch Ge-Ge-Bindungen verbundene Noradamantan-artige Käfige. Rechts: Ansicht der Kristallstruktur ungefähr entlang der kristallographischen c -Achse.

In $K_2Ge_3As_3$ liegen kolumnare $\frac{1}{\infty} \{(Ge_3As_3)^{2-}\}$ -Einheiten vor, die durch K-Atome voneinander getrennt sind. Dies bedingt höchstwahrscheinlich auch die faserartige Form der makroskopischen Kristalle.

Da die einzelnen Einheiten im Kristall vorwiegend durch ionische Wechselwirkungen zusammengehalten werden, bestand die Erwartung, dass sich die Faserbündel in dünnere Fasern zerlegen lassen. Um dies zu überprüfen, wurden in Zusammenarbeit mit *Shangxin Wei* Suspensionen der Substanz in Toluol und Hexan hergestellt, und diese in einem Ultraschallbad behandelt. REM-Aufnahmen der so erhaltenen Rückstände aus den Suspensionen wurden gemeinsam mit Dr. *Hendrik Reinhardt* angefertigt. Diese zeigen die erfolgreiche Auftrennung der Fasern entlang der Wachstumsrichtung in Fasern mit minimal 230 nm Stärke. Die elektronenmikroskopische Untersuchung der Proben gestaltete sich anfangs als sehr schwierig, da der Materialkontrast sehr gering war. Daher waren Aufnahmen in starker Vergrößerung nicht möglich. Abhilfe schaffte Dr. *Hendrik Reinhardt*s Idee, mit Kohlenstoff bedampfte TEM-Netze an den Rand eines Probenhalters zu kleben, auf die die Probe dann aufgetropft wurde. So wurde der Materialkontrast hauptsächlich durch die Probe bestimmt und nicht durch das Material des SEM-Probenhalters.

Aufgrund der Elementkombination aus den Gruppen 14 und 15 lag nahe, dass $K_2Ge_3As_3$ ein Halbleiter sein könnte. Die Messung eines UV/Vis-Spektrums im Bereich zwischen 0,8 eV und 3,1 eV verstärkte diese Annahme, da die Absorption ab circa 1,3 eV sprunghaft ansteigt und bei ungefähr 1,8 eV in die Sättigung läuft (Abbildung 13). Dies legt nahe, dass die Bandlücke ebenfalls in diesem Bereich liegt und das Material entsprechend halbleitend ist.

3.2 $K_2Ge_3As_3$: A Narrow Band-Gap Zintl Phase with One-Dimensional Substructure

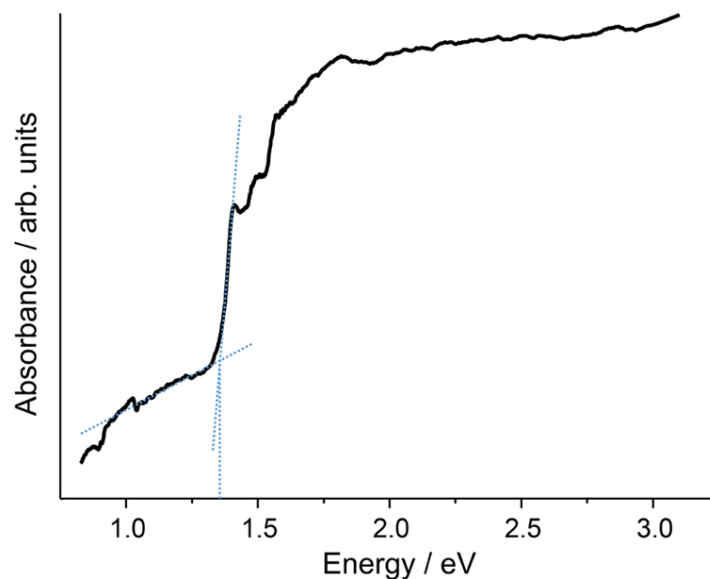


Abbildung 13: UV/Vis-Spektrum von $K_2Ge_3As_3$, Interpolation der Bandlücke in blau.

Um die elektronischen Verhältnisse in der Verbindung weiter aufzuklären, wurden durch Dr. *Dimitri Bogdanovski* (RWTH, Aachen) DFT Rechnungen durchgeführt. Auch diese bestätigten die Vermutung, dass $K_2Ge_3As_3$ als Halbleiter einzuordnen ist. Aus der berechneten Zustandsdichte und der elektronischen Bandstruktur konnte außerdem die rein kationische Natur der K-Atome bestätigt werden, eine *Mulliken*-Analyse erhärtete diese Zuschreibung. Hierbei wurde auch deutlich, dass die aufgrund von Betrachtungen zur Bindigkeit getroffene Zuordnung der Ladung zu den einzelnen Ge- und As-Atomen der Rechnung entspricht und damit die intuitiv nach dem pseudo-Element-Konzept erfolgte Elementzuordnung korrekt war. Eine COHP-Analyse der Bindungscharakteristik zeigt, dass die stärksten Bindungen zwischen Ge- und As,- beziehungsweise zwischen Ge- und Ge-Atomen bestehen. Es kann geschlussfolgert werden, dass diese entscheidend für die Stabilität der Verbindung sind. All diese Aussagen bestätigten das aus der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gewonnene Bild dieser ungewöhnlichen Verbindung.

3.2 $K_2Ge_3As_3$: A Narrow Band-Gap Zintl Phase with One-Dimensional Substructure

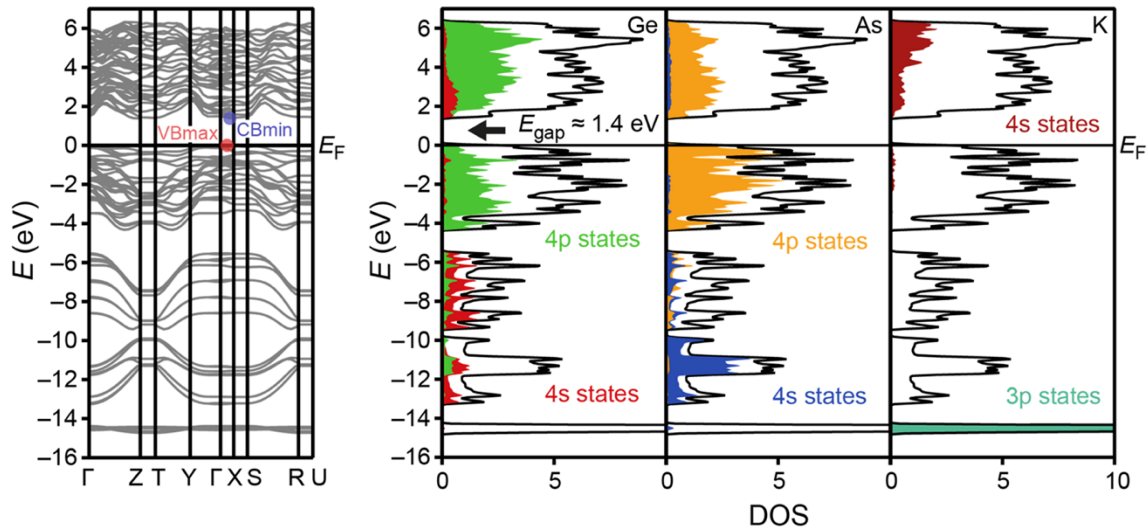


Abbildung 14: Bandstruktur (links) und DOS (rechts) von $K_2Ge_3As_3$.

Zintl-Phasen mit moderater Bandlücke sind im Allgemeinen Kandidaten für den Einsatz als Thermoelektrika. Eine Voraussetzung für diesen Anwendungszweck ist eine zumindest mittelmäßig gute elektrische Leitfähigkeit der dafür eingesetzten Verbindungen. Um diese abzuschätzen, wurden durch *Vanessa Miß* impedanzspektroskopische Messungen von Presslingen der Verbindung durchgeführt. Schnell konnte festgestellt werden, dass es sich bei der Verbindung um eine Substanz handelt, in der ionische und elektronische Leitfähigkeit gemeinsam auftritt. Es wird angenommen, dass der Anteil der elektronischen Leitfähigkeit vor allem von der Anionenteilstruktur herührt. Die Substanz weist nur eine sehr geringe elektrische Leitfähigkeit auf und ist daher nicht die erste Wahl für die Anwendung als Thermoelektrikum. Auf entsprechende Messungen zur Bestimmung des ZT -Produkt wurde daher verzichtet.

Mit der Synthese von $K_2Ge_3As_3$ wurde eine Lücke im Phasendiagramm von K-Ge-As geschlossen und die erste Verbindung des Systems mit eindimensional ausgedehnter Anionensubstruktur beschrieben. Durch Kooperation mit mehreren unabhängigen Forschungsgruppen konnte das Material umfassend untersucht werden. Ob die Leitfähigkeitseigenschaften anisotrop sind, was aufgrund der Morphologie und der Festkörperstruktur nahe liegt, konnte bisher nicht untersucht werden. Diese Studie ist künftig noch geplant.

Eigener Anteil

Erst meine Idee, die Synthese nicht wie häufig üblich in verschweißten Metallbehältern durchzuführen, sondern stattdessen zur Aufreinigung einen Temperaturgradienten-

3.2 $K_2Ge_3As_3$: A Narrow Band-Gap Zintl Phase with One-Dimensional Substructure

ten in einer evakuierten Quarzampulle zu verwenden, führte zur Bildung der neuen Verbindung. Die Auswahl des Temperaturprofils während der Synthese traf ich, nachdem ich mit *Uwe Justus* eine thermogravimetrische Untersuchung einer groben Mischung von K, Ge und As durchgeführt hatte.

So gelang es mir, die Verbindung $K_2Ge_3As_3$ in guter Ausbeute und rein herzustellen und zu isolieren. Daran schloss ich eine röntgenografische Untersuchung des Pulvers an. Gemeinsam mit Dr. *Carsten Donsbach* maß ich ein Röntgenfluoreszenzspektrum von Einkristallen der Verbindung. Der Versuch einer Einkristallröntgenstrukturanalyse erwies sich aufgrund der geringen Durchmesser der Kristallitfasern als außergewöhnlich schwierig. Erst meine Idee, ein Bündel parallel orientierter Fasern als Einkristall zu behandeln und zu vermessen brachte Erfolg. Die entsprechenden Beugungsbilder zeigten vergleichsweise große, leicht gespaltene Reflexe aufgrund der Polykristallinität des gewählten Faserstrangs. Durch Auswahl einer entsprechend übergroßen Integrationsmaske konnte ich diesem Problem aber Herr werden und die Struktur der Verbindung bestimmen.

Angeregt durch das metallische Erscheinungsbild der Verbindung nahm ich ein UV/Vis-Spektrum auf, welches auf halbleitendes Verhalten der Verbindung hin deutete. Diese Information in Kombination mit der ungewöhnlichen Kolumnarstruktur der anionischen Baueinheit weckte mein Interesse an der elektronischen Situation innerhalb dieser Verbindung. Auf Anraten von Prof. Dr. *Stefanie Dehnen* sprach ich daher Prof. Dr. *Richard Dronskowski* (RWTH, Aachen) um in Kooperation DFT Rechnungen auf Basis der experimentellen Daten durchzuführen und somit die elektronischen Verhältnisse im Festkörper aufzuklären. Dies wurde durch dessen Mitarbeiter Dr. *Dimitri Bogdanovski* (RWTH, Aachen) und ihm durchgeführt.

Vanessa Miß bestimmte mittels Impedanzspektroskopie die Leitfähigkeitseigenschaften des Materials. Dazu verrieb ich die Substanz und presste das Pulver zu Presslingen, die ich mit Hilfe von Frau *Miß* mit Gold besputterte. Die ersten Messungen waren wenig vielversprechend und die Oberflächen der Presslinge wiesen nach der Messung deutliche Verfärbungen auf. Da ich vermutete, dass es zu einer Wechselwirkung des Goldes mit dem K oder Ge gekommen war stellte ich neue Presslinge her, die wir mit Platin besputterten. Mit den so behandeltem Material war eine Messung möglich.

Frau *Shangxin Wei* stellte im Rahmen eines Vertiefungspraktikums Suspensionen her und behandelte sie mit Ultraschall. Für die anschließende Untersuchung mittels SEM bat ich Dr. *Hendrik Reinhardt* um Hilfe, der mit seinem umfassenden Know-How Bildaufnahmen der Fasern erst möglich machte.

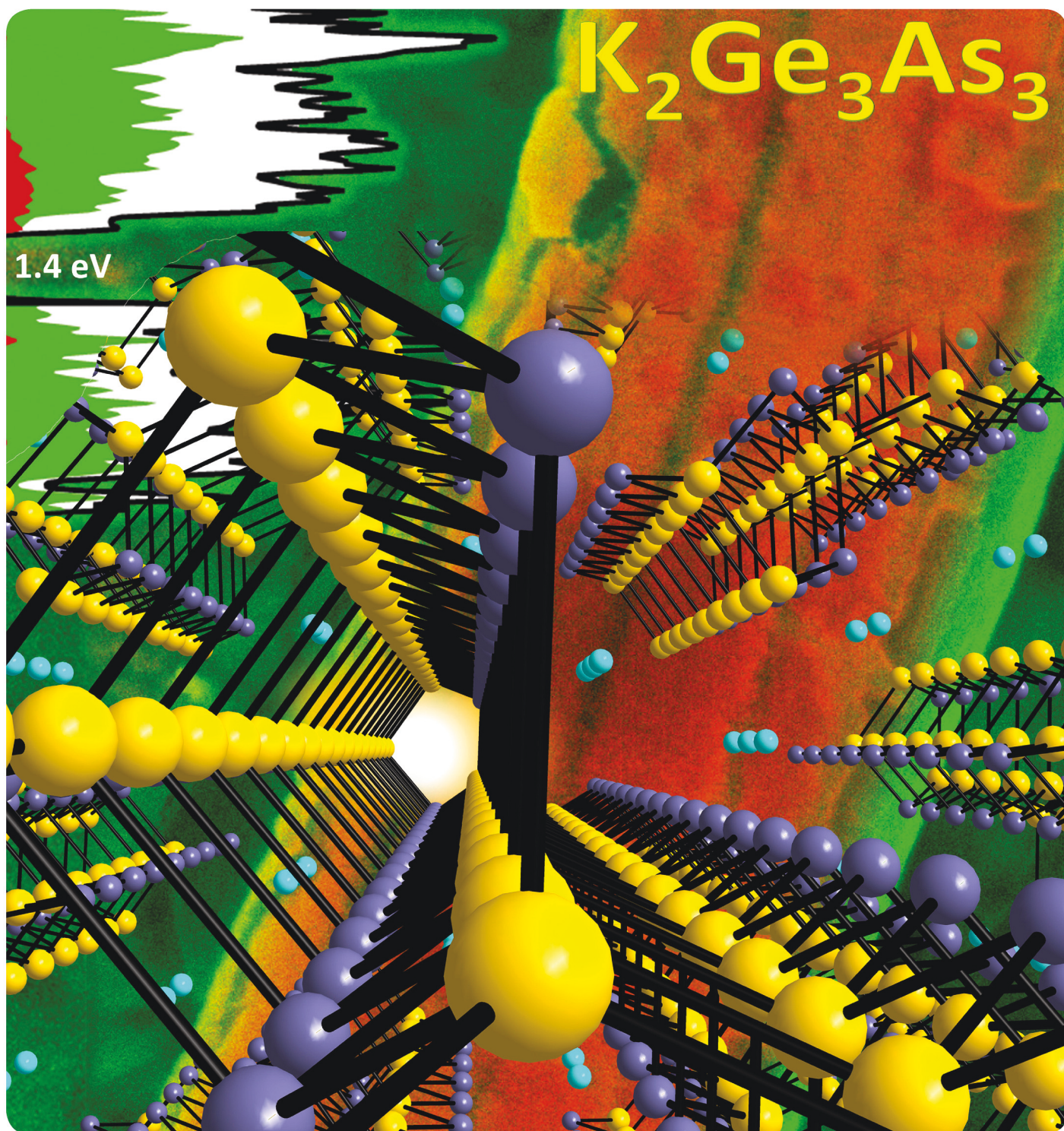
Den ersten Entwurf des Manuskripts verfasste ich, Prof. Dr. *Stefanie Dehnen* überarbeitete ihn und reichte das Ergebnis an die Co-Autoren zum Ergänzen ihrer Beiträge

3.2 $K_2Ge_3As_3$: A Narrow Band-Gap Zintl Phase with One-Dimensional Substructure

weiter. Die zur Erstellung des Manuskripts nötige Literaturrecherche führte ich durch. Zur Bearbeitung des Abschnitts zur optischen Spektroskopie bat ich Dr. *Johanna Heine* um Hilfe, die mir die zur Erstellung der geforderten Abbildungen nötige Literatur zur Verfügung stellte. Alle Autoren überarbeiteten das Manuskript gemeinsam.

Rechtlicher Verweis auf die Wiedergabe der Publikation

Reprinted (adapted) with permission from (*Chem. Mater.* **2019**, 31, 21, 8839-8849).
Copyright (2019) American Chemical Society.



K₂Ge₃As₃: Fiberlike Crystals of a Narrow-Band-Gap *Zintl* Phase with a One-Dimensional Substructure ${}^1_{\infty}\{(\text{Ge}_3\text{As}_3)^{2-}\}$

Armin R. Eulenstein,[†] Dimitri Bogdanovski,^{‡,§} Hendrik Reinhardt,[†] Vanessa Miß,[†] Bernhard Roling,[†] Norbert Hampf,[†] Richard Dronskowski,^{‡,§} and Stefanie Dehnen^{*,†,§}

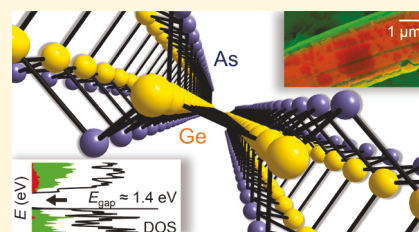
[†]Fachbereich Chemie und Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften, Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße 4, 35043 Marburg, Germany

[‡]Chair of Solid-State and Quantum Chemistry, Institute of Inorganic Chemistry, RWTH Aachen University, Landoltweg 1, D-52056 Aachen, Germany

[§]Hoffmann Institute of Advanced Materials, Shenzhen Polytechnic, 7098 Liuxian Blvd, Nanshan District, 518055 Shenzhen, China

Supporting Information

ABSTRACT: The novel ternary phase K₂Ge₃As₃ was prepared by fusion of the elements. It crystallizes in very thin, deeply black fibers exhibiting metallic luster. The appearance is in accordance with its crystal structure that comprises an unprecedented one-dimensional anionic substructure, ${}^1_{\infty}\{(\text{Ge}_3\text{As}_3)^{2-}\}$, and it reflects its optical absorption properties. Both an experimental UV–visible spectrum and density-functional theory (DFT)-based band structure calculations hint toward a narrow-band-gap semiconductor. The band gap obtained from DFT using the SCAN functional is approximately 1.4 eV, in excellent agreement with the experimental data. We present the synthesis, structure, electronic properties, and bonding character of this new *Zintl* phase. Impedance spectroscopy reveals similar



electronic and ionic conductivity of the phase.

INTRODUCTION

Multinary alloys are very promising materials, the properties of which can be subtly modified, hence “fine-tuned”, by the choice of the (semi)metals used for their synthesis. Upon usage of one s-block and two p-block elements for the formation of ternary compounds, the two p-block (semi)metals tend to form bimetallic anions that belong to the class of *Zintl* anions. In recent times, *Zintl* phases like Mg₃Sb₂, Sr₃GaSb₃, Ca₃AlSb₃, Ca₅Al₂Sb₆, or Yb₁₄MnSb₁₁ have attracted attention as new thermoelectric materials,^{1–10} as they possess structural characteristics that are beneficial for electron-crystal phonon-glass properties that result in high thermoelectric efficiencies. Other *Zintl* compounds like Eu₁₄MnSb₁₁, EuIn₂As₂, MgB₂, Ba₂Sn₃Sb₆, or SrSn₃Sb₄ were reported to feature colossal magnetoresistance^{11,12} or superconductivity.^{13,14} The dimensionality of the anionic substructures in the respective solids varies from molecular (zero-dimensional) and low-dimensional (one-dimensional, 1D) structures to layered (two-dimensional, 2D) or extended (three-dimensional, 3D) anionic networks. However, anisotropic structural features (1D, 2D), which may cause anisotropic physical properties, were usually not macroscopically reflected in the morphology of the single crystals.

Irrespective of the dimensionality of the underlying solid-state compound, many of these compounds have furthermore been used in the recent past for the preparation of soluble salts of molecular binary *Zintl* anions.^{15–20} The latter are of great interest as precursors for the targeted synthesis of ternary

intermetallic clusters,^{15,21–25} which we have intensively studied over the past years regarding their synthesis and formation mechanisms and, finally, the chemical and physical properties of multimetallic particles. As many of the ternary phase diagrams of A/E'/E'' (A = alkali metal, E', E'' = elements from groups 13, 14, and 15, respectively) are still unknown, most of the mentioned salts were formed in an explorative manner by permutation of the compositions of the ternary mixtures to improve purities and yields. We could recently show that the compositions of the underlying mixtures often deviate from the actual target composition. The compound [K(crypt-222)]₂[TlBi₃], for instance, is preferably prepared from a solid compound based on a 1D-anionic substructure, K₂TlBi, which is the main component of an as-prepared ternary 5:2:4 solid mixture; fusing of the elements in a 2:1:1 ratio, however, yields the solid compound K₆Tl₂Bi₃ as the main product.²⁶ Similar observations were made for elemental combinations A/Tt/Pn (Tt = tetrel = group 14 element; Pn = pentel = group 15 element): for the preparation of the salts [K(crypt-222)]₂[Tt₂Pn₂], being isoelectronic to [K(crypt-222)]₂[TlBi₃], best results in terms of purity and yield are also obtained upon extraction of solids with the nominal composition A₂TtPn, with some exceptions, in which alternate stoichiometries A₂Tt₂Pn₂ or A₂E₁₄E₂¹⁵ work better.²⁶

Received: July 16, 2019

Revised: September 23, 2019

Published: September 24, 2019

To improve the knowledge about such ternary mixtures and the chemical phases in them, we are currently expanding our work, especially focusing on Tr/Tt combinations (Tr = triel, group 13 element) that involve two p-block semimetals.

In this report, we present and discuss our most recent result obtained in the system K/Ge/As. Controlled thermal treatment of an as-prepared solid of the nominal composition “K₂GeAs₂”²⁷ led to the crystallization of a solid with the composition K₂Ge₃As₃ (**1**). The unprecedented one-dimensional anionic structure of **1** is accompanied by an intriguing anisotropic, fiberlike morphology, which prompted us to investigate this new compound in detail. Indeed, the crystal structure of **1** may be viewed as the result of a dimensional reduction from the related, known solid KGe₃As₃:²⁸ the latter is based on a 2D-anionic structure, which is cleaved into strands by addition of another equivalent of reducing potassium. Both compounds are structurally related to the binary phase GeAs₂.^{29,30}

EXPERIMENTAL SECTION

Synthesis. All synthetic steps were performed under strict exclusion of air and moisture in a dry Ar atmosphere using standard Schlenk or glovebox techniques. K₂Ge₃As₃ (**1**) was prepared in a two-step synthesis. Step 1: The elements are weighed in a 2K:Ge:2As ratio, placed in a silica tube, molten, and heated up to yellow heat by means of an oxygen/methane torch until a homogeneous melt is observed. This process takes around 15 mins. Care has to be taken during the initial, highly exothermic reaction between K and Ge/As. The mixture is allowed to slowly cool down by gradually reducing the amount of oxygen in the flame. At room temperature, one obtains a very hard solid exhibiting a metallic luster of a so-far unknown composition, which is then ground into a fine powder within an Ar-filled glovebox. The corresponding powder X-ray diffraction pattern indicates the presence of a complex mixture of phases, yet containing neither compound **1** nor any of the known binary or ternary solids, GeAs,^{31,32} GeAs₂,^{29,30} K₄Ge₉,³³ K₃As₇,³⁴ K₃As₁₁,³⁵ K₂GeAs₂,²⁷ KGe₃As₃,²⁸ nor the elements (Figures S5 and S6). Apparently, in the absence of a tempering step, kinetic control of the reaction takes place that allows for the formation of an unknown, metastable phase. A thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry (TGA/DSC) measurement of this mixture showed a steep decline in mass and an exothermic reaction of this crude product setting in at around 750 °C (Figure S4). Step 2: The as-prepared powder is transferred into an open corundum crucible and placed in a silica tube. After evacuation of the tube, the temperature profile depicted in Figure S1 is applied to the sample with a maximum temperature of 750 °C. **1** is formed as an air- and moisture-sensitive fibrous material with a metallic luster, which grows on top of the corundum crucible upon slow cooling in the range between 750 and 500 °C (Figure 1).

During the tempering process, **1** is separated from excess Ge and As owing to the temperature gradient within the tube furnace. Ge is found at the formerly hottest part of the tube, followed by **1** along the temperature gradient. Excess As condenses at the coldest part of the tube. In a typical laboratory setup, we obtained around 1.5 g of **1**,

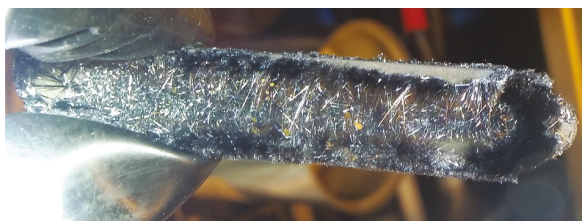
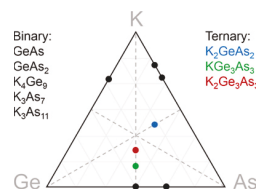


Figure 1. Single crystals of **1** grown on the walls of a corundum crucible.

which can be scaled up easily, being only limited by the size of the ampoule and the furnace. The phase purity of compound **1** was confirmed by powder X-ray diffraction (Figure S7). With its K:Ge:As = 2:3:3 composition, the new compound **1** is closest to an equimolar mixture of elements in the ternary system K/Ge/As (see Scheme 1).

Scheme 1. Diagram of the Ternary System K/Ge/As^a



^aThe colored circles represent the compositions of the known ternary compounds K₂GeAs₂,²⁷ KGe₃As₃,²⁸ and K₂Ge₃As₃ (**1**; this work), which are named in the scheme in corresponding colors. For completeness, we also indicate (black circles) the compositions of the known binary solids GeAs and GeAs₂,^{29,30} as well as the compositions of the binary Zintl phases K₄Ge₉,³³ K₃As₇,³⁴ and K₃As₁₁.³⁵

Powder X-ray Diffraction. Powder X-ray diffraction patterns of **1** were measured on a Stoe StadiMP diffractometer system equipped with a Mythen 1 K silicon strip detector and a Cu K α ($\lambda = 1.54056$ Å) radiation source. Crystals of **1** were filled into a glass capillary (0.3 mm diameter), which was then sealed air-tight with soft wax. The tube was then mounted onto the goniometer head using wax (horizontal setup) and rotated throughout the measurement.

Thermogravimetric Analysis and Differential Scanning Calorimetry. TGA/DSC measurements were performed with a Netzsch STA 409 CD instrument in aluminum oxide crucibles, with an argon flow rate of 40 mL min⁻¹ and a heating rate of 1 K min⁻¹.

Single-Crystal X-ray Diffraction. Because of the tendency of **1** to defiber on touch, a suitable bundle of parallel oriented fibers was selected and cut on one side to obtain a short enough piece to be completely immersed into the X-ray beam. Splicing of the fibers at the cutting point led to some spot separation in the final diffraction images. This effect was overcome by choosing a sufficiently large integration mask and integrating the slightly separated peaks as one. The data for the X-ray structural analyses were collected at $T = 100(2)$ K with Mo K α -radiation ($\lambda_{\text{Mo K}\alpha} = 0.71073$ Å) on an area detector system Stoe IPDS2. The structures were solved by direct methods (SHELXT from SHELXL-2018/1³⁶) and refined by full-matrix least-squares methods against F^2 with the SHELXL program³⁷ within the same program package. The crystal data and details of the structure solution and refinement are collected in Table 1.

Micro X-ray Fluorescence Spectroscopy (μ -XRF). μ -XRF measurements were performed with a Bruker M4 Tornado spectrometer, equipped with an Rh-target X-ray tube and a silicon drift detector. The emitted fluorescence photons were detected with an acquisition time of 100 s. Quantification of the elements was achieved through deconvolution of the spectra.

Electron Microscopy. Electron micrographs of **1** were taken on a Jeol JSM 7500F scanning electron microscope at 10 kV acceleration voltage. Samples were prepared in an argon-filled glovebox by dropping **1** suspended in toluene onto carbon film-coated TEM grids (Cu, 300 mesh). This special type of preparation was chosen to reduce the background signal. Imaging was conducted by simultaneous signal acquisition from a secondary electron detector and a backscattered electron detector. The superposition of signals from both detectors provides information on morphological aspects in green color (SE-detector) and material contrast in orange color (BE-detector).

Ultrasonic Treatment. **1** (20 mg) was suspended in 10 mL of toluene and treated in an ultrasonic bath EMAG Emmi 60HC for up to 200 min at maximum intensity setting.

Table 1. Crystal Data and Details of the Single-Crystal Structure Solution and Refinement of **1**

empirical formula	K ₄ Ge ₆ As ₆ (=2 K ₂ Ge ₃ As ₃)
formula weight (g mol ⁻¹)	1041.46
crystal color and shape	black, thin fibers with a metallic luster
crystal dimensions (mm)	0.378 × 0.025 × 0.010
crystal system	orthorhombic
space group	<i>Pnmm</i> (no 58)
<i>a</i> (Å)	14.1466(7)
<i>b</i> (Å)	16.3002(10)
<i>c</i> (Å)	3.7489(2)
<i>V</i> (Å ³)	864.47(8)
<i>Z</i> , ρ_{calc} (g cm ⁻³)	2, 4.002
μ (MoK α) (mm ⁻¹)	22.627
absorption correction type	numerical
2 θ range (°)	5.77–60.99
index ranges	−19 ≤ <i>h</i> ≤ 20, −23 ≤ <i>k</i> ≤ 23, −4 ≤ <i>l</i> ≤ 5
total number of reflections	7476
number of unique reflections (<i>R</i> _{int})	1505 (0.899)
obs. reflections [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	1136
parameters	49
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] / <i>wR</i> ₂ (all data)	0.0526/0.1521
Goof (all data)	1.047
max peak/hole, (e Å ⁻³)	1.70/−2.37

UV–visible Spectroscopy. UV–visible spectra were recorded with a Varian Cary 5000 dual-beam spectrometer equipped with a Praying Mantis sample holder from Harrick. The diffuse reflection of powdered samples was analyzed. The diffuse reflectance data was converted to an absorption spectrum by plotting $\lg(I_0/I_{\text{diffuse}})$ versus energy (eV).³⁸ Note that excessively vigorous grinding of the single crystals seems to lead to thermal decomposition of the compound, thereby leading to arbitrary spectra. Thus, the crystals were ground finely, yet carefully, to produce reproducible spectra with a sharp onset of absorption at the band-gap energy.

Computational Methodology. Quantum-chemical calculations based on density-functional theory (DFT) were performed utilizing the Vienna ab initio simulation package (version 5.4.4).^{39–42} In all calculations, the projector-augmented wave (PAW)^{43,44} method was employed for basis set representation, with the energetic cutoff set to 500 eV. For the initial structural optimization and calculation of the electronic properties, the generalized gradient approximation (GGA) functional in the parametrization of Perdew, Burke, and Ernzerhof⁴⁵ was chosen to account for electronic exchange and correlation effects. Brillouin zone integration was performed using Blöchl's tetrahedron method⁴⁶ for a Γ -centered *k*-mesh with dimensions of 4 × 4 × 14 to ensure energetic convergence. The valence electronic configurations of the individual species as given in the atomic potential files were 4s¹3p⁶ for K, 4s²4p² for Ge, and 4s²4p³ for As; a comparative calculation considering the 3d orbitals for Ge and As did not show any significant, observable effects in relation to electronic structure and bonding. The electronic convergence criterion was set to $\Delta E_{\text{el}} = 10^{-7}$ eV in relation to the total energy, whereas for structural optimization, the interatomic forces were minimized to less than 1 meV Å⁻¹. All calculations were performed without spin polarization.

Standard DFT functionals are prone to significant errors in describing excited-state properties, such as band-gap sizes, as is well known from the literature.^{47–49} Thus, after the aforementioned optimization and a first evaluation of the electronic properties, a static calculation using the strongly constrained meta-GGA SCAN^{50,51} functional was performed for the optimized structural model for increased accuracy in relation to the electronic structure. The wave function obtained from this calculation was projected onto atomic orbitals utilizing the LOBSTER program^{52–55} to extract local properties from the delocalized PAW basis sets, yielding complete accuracy for the partial DOS analysis⁵⁶ and enabling bonding analysis

via the crystal orbital Hamilton population (COHP) method.⁵² Gross electron population numbers and the resulting atomic charges according to Mulliken's method⁵⁷ were also obtained from LOBSTER analyses, as described in the literature.^{58,56}

Impedance Spectroscopy. The entire sample preparation was carried out inside an Ar-filled glovebox (MBraun, O₂ < 1 ppm, H₂O < 1 ppm). The as-prepared K₂Ge₃As₃ (**1**) was ground in an agate mortar and then pressed into pellets with a diameter of 6 mm by applying a pressure of 276 MPa at a temperature of 200 °C for approximately 60 min. This was done by a heatable hydraulic press (P/O/Weber, Remshalden, Germany) with polished stainless steel dies. The thickness of the pellets ranged between 0.5 and 1 mm and was determined by a micrometer caliper (Mitutoyo, Neuss, Germany). Platinum electrodes were coated on both faces of the pellets using a sputter coater (108auto, Cressington, Watford, England). To promote good contact between the grains, the pellets were annealed at 200 °C for 24 h within an evacuated silica glass tube. The heating rate was 50 °C, whereas the cooling was not rate-controlled. For the impedance measurements, the pellets were mounted in a home-built, air-tight sample cell in a two-electrode arrangement. Alternating current (AC) impedance data were collected using an Alpha-AK impedance analyzer (Novocontrol, Montabaur, Germany) over a frequency range of 1 MHz–0.1 Hz with an applied root-mean-square AC voltage of 50 mV. The measurements were carried out at temperatures between 0 and 220 °C; the sample temperature was controlled by the Novocontrol Quatro Cryosystem. The maximum temperature variation tolerated during the impedance measurements was ±0.1 K. For the fitting of the obtained spectra, the impedance analysis software RelaxIS (RHD Instruments, Darmstadt, Germany) was used.

RESULTS AND DISCUSSION

Synthesis, Crystal Structure, and Crystal Fiber Separation. Compound **1** is obtained in very good yield (approximately 80% based on Ge) and phase purity, as shown by X-ray powder diffraction (Figure S7). It crystallizes in the orthorhombic space group *Pnmm* (*a* = 14.1466(7) Å, *b* = 16.3002(10) Å, and *c* = 3.7489(2) Å; for details of the structure refinement and crystal data, see Table 1). As reported previously for similar cases,⁵⁹ **1** is insoluble, even in highly polar solvents such as 1,2-diaminoethane and liquid ammonia. In this regard, **1** is not likely to act as a direct precursor to the aforementioned binary molecular anions, at least not via reactions in solutions.

Figure 2 illustrates the crystal structure of **1**. The anionic substructure, formally $\frac{1}{\infty}\{(\text{Ge}_3\text{As}_3)^{2-}\}$, is based on a complex secondary building unit that is linked into one-dimensional strands extending along the crystallographic *c* axis. This building unit comprises two identical heteroatomic 9-atom cages, in which one As and two Ge atoms of a six-membered Ge₄As₂ = As(Ge₂)₂As ring are bonded to a capping As₂Ge unit. This cage represents a noradamantane-like architecture, which was described previously also for organogermanium chalcogenide clusters.^{60–63} This underlines the applicability of the *pseudo*-element or isolobal concept even in such complicated cases, with Ge replacing C, As or Ge[−] replacing CH, and As[−] replacing CH₂ of the parent noradamantane molecule (noradamantane = tricyclo[3.3.1.0^{3,7}]nonane, C₉H₁₄). It is worth noting that the recently reported structure of K₂TlBi²⁶ is based on another cage type that is known from organotetrel chalcogenide clusters, namely, the “double-decker”-like architecture,^{64–68} which represents an isomeric form of the prominent adamantane unit (adamantane = tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decane, C₁₀H₁₆) in such clusters. To form the secondary building unit of **1**, the noradamantane-type cage is linked to a second, identical building unit, which is inverted with respect

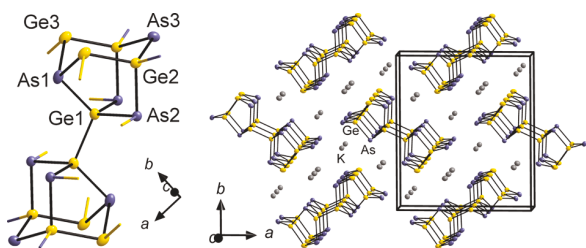


Figure 2. Crystal structure of **1**. Left: close-up of the secondary building unit of the anionic strandlike substructure, consisting of two Ge–Ge-linked noradamantane-like cages; the connection to adjacent building units is illustrated by outgoing two-colored bonds, with the color code reflecting the nature of the involved atom types. Right: view of a section of the crystal structure, viewed approximately along the crystallographic c axis. Selected distances (Å): Ge1–As2 2.4328(10), Ge1–As1 2.4795(17), Ge2–Ge3 2.4794(17), Ge2–As2 2.4625(15), Ge2–As3 2.4131(10)–2.4131(1), Ge3–As3 2.4793(12)–2.4794(12), Ge1–Ge1' 2.447(2).

to the first one. The connection is made via a Ge–Ge bond that comprises an inversion center of the structure (Figure 2, left). The one-dimensional, C_2 -symmetric strand along $\langle 001 \rangle$ is constructed in that each of the building units shares the atoms Ge2, Ge3, and As2 with its two neighboring building units (Figure 2, right). The bandlike arrangement is slightly inclined by a $\pm 22.65(1)^\circ$ rotation about the C_2 axis running along $0, \frac{1}{2}, c$ and $\frac{1}{2}, 0, c$. The strands are separated from each other by one layer of potassium ions located between the anionic units. The two distinct K^+ ions each possess four closest As atoms within 3.280(3)–3.490(2) Å and one (K1) or two (K2) closest Ge atoms within 3.469(3)–3.654(3) Å. Additionally, one As atom (K1) and/or two Ge atoms (K1/K2) are somewhat farther apart (3.620(3) – 3.784(3) Å); see Figure S2.

The assignment of atom types was done with a combination of micro X-ray fluorescence (μ -XRF) spectroscopy and

electronic considerations, as follows. The K:Ge:As composition of 2:3:3 was confirmed by μ -XRF data (see Table S1 and Figure S3). Assuming that the anionic moiety is electron-precise, as typically seen for this kind of *Zintl* phases, it is reasonable to identify all atoms with four bonds as Ge^0 (Ge1, Ge2), the atoms with three bonds as As^0 (As1, As2) or Ge^- (Ge3), and the remaining atom forming two bonds as As^- (As3). This assignment is in agreement with minimal charge accumulation on both types of atoms.

The three-bonded atoms (As1, As2, and Ge3) could generally be of either species, namely, As^0 or Ge^- . However, as the atoms with closest contacts to next K^+ ions should rather be As than Ge, according to the observations made for the related compounds KGe_3As_3 ²⁸ and $NaGe_6As_6$,⁶⁹ the assignment seems to be reasonable in the given way. Another indication for this is the presence of either isolated Ge atoms or Ge–Ge dumbbells in the structure (see Figure 1, left), such as found for all structures of this type, $LiGe_3As_3$,⁷⁰ $BaGe_2As_2$,⁷¹ and $Sr_3Ge_2As_4$,⁷² whereas a switch of Ge3 with As1 would produce a Ge_4 chain. However, we would like to suggest that this alternative modification, with inverted assignment of atoms to the Ge3 and As1 positions, may still co-exist in the solid, as the second model is only slightly higher in energy, by 0.015 eV, according to quantum-chemical studies (see below). We attribute this to the following two reasons: First, in both structures, there are two Ge–K distances that are shorter than two of the (closer) As3–K distances (3.490 Å), amounting to 3.469 Å (involving Ge3) in the energetically preferred structure and to 3.431 Å in the alternate version (involving the original As1 position that was switched to Ge3); as reflected by the very slight energy difference, this structural effect is not significant, which can be understood based on the fact that a Ge atom on the As3 position would be (at least partially) negatively charged (Ge^-). Second, although none of the related phases quoted above features a Ge_4 chain, this arrangement is not unprecedented in heteroatomic *Zintl*

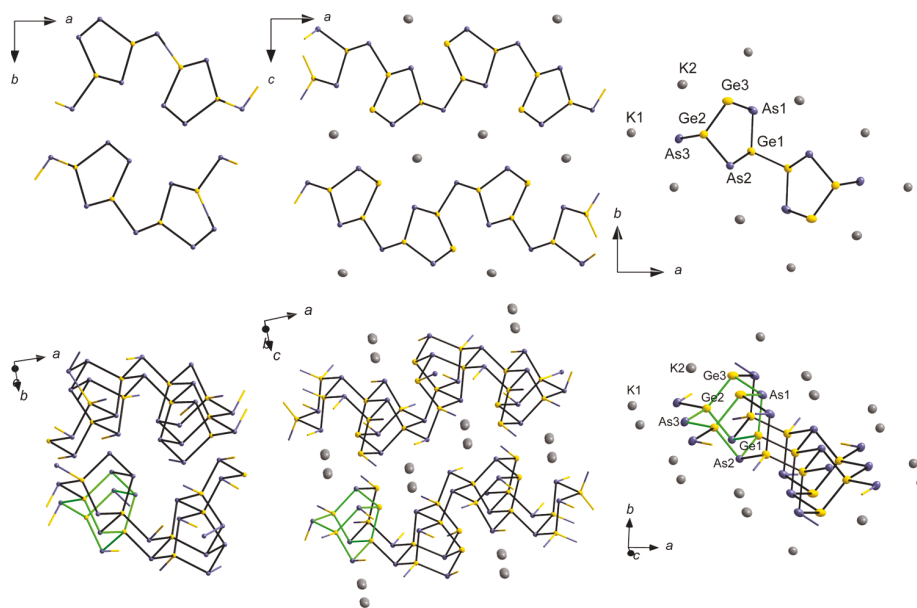


Figure 3. Comparison of the related Ge/As substructures of $GeAs_2$ ^{29,30} (top left, viewed along $\langle 001 \rangle$, and bottom left, slightly rotated), KGe_3As_3 ²⁸ (top center, viewed along $\langle 010 \rangle$, and bottom center, slightly rotated), and $K_2Ge_3As_3$ (**1**; top right, viewed along $\langle 001 \rangle$, and bottom right, slightly rotated). One noradamantane-like unit per structure is highlighted by green bonds.

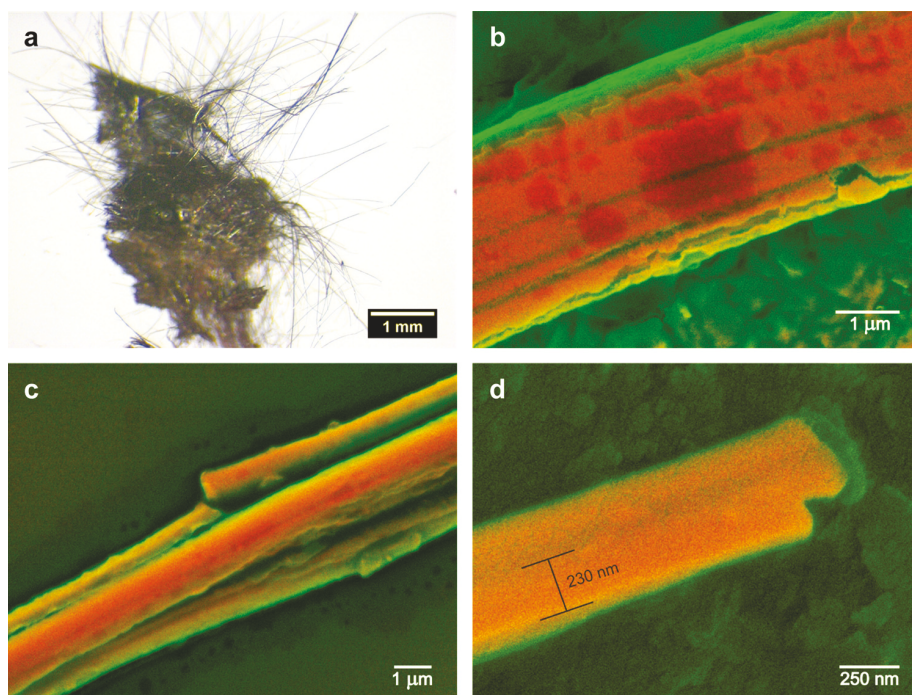


Figure 4. (a) Light-microscopic image of **1** under paraffin oil, indicating its tendency to form agglomerates, from which single-crystalline fibers emerge. (b) Scanning electron microscopic (SEM) image of an untreated isolated fiber of **1**, already indicating the presence of several thinner fibers. (c) SEM images of **1** after ultrasonification for 100 min, showing beginning split up. (d) SEM images of **1** after ultrasonification for 200 min, yielding separated fibers of 0.15–0.5 μm in diameter.

chemistry: indeed, the binary *Zintl* anion $(\text{Ge}_4\text{Bi}_{14})^{4-}$ contains a Ge_4 chain in each of its three energetically preferred isomers, whereas separation of the atoms leads to higher-energy isomers.⁷³

Anyway, both models are in accordance with the sum formula determined by $\mu\text{-XRF}$. The two negative charges per formula unit (on Ge3 and As3 in the slightly more stable modification) are balanced by two potassium cations per formula unit. The asymmetric unit comprises one formula unit on special positions, hence with site occupation factors of 0.5 for each of the atoms, with Ge2, Ge3, and As2 being shared between two neighboring cages.

While this one-dimensionally extended motif of linked noradamantane-type cages has not been observed in any other intermetallic phase so far, it is related to the covalently bonded units in the layered structure of GeAs_2 ^{29,30} and in the related *Zintl* phase KGe_3As_3 .²⁸ A comparison of these structures with that of compound **1** is provided in Figure 3, with one of the noradamantane units in each of the structures highlighted by green bonds. In GeAs_2 (Figure 3, left), the noradamantane-type units are composed of three Ge and six As atoms each, with an As atom located on the corresponding Ge3 site in the noradamantane cage in **1**. Strands of fused noradamantane units that extend parallel to the crystallographic *c* axis are further linked by three-bonded As atoms via Ge–As bonds. Hence, there are exclusively heteroatomic bonds in this binary compound comprising neutral Ge/As layers. Incorporation of 0.5 K atoms per formula unit to GeAs_2 causes the formation of an anionic Ge/As substructure. Simultaneously, one quarter of the As atoms are replaced by Ge atoms, yielding $\text{K}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}\text{As}_{1.5}$ (i.e., KGe_3As_3 ; Figure 3, center). This structure contains one homoatomic Ge–Ge bond, yet it still retains the overall

layered structure that extends parallel to the *ab* plane in this structure.

Further reduction of the substructure by incorporation of twice the amount of K (formally) yields $\text{K}_2\text{Ge}_3\text{As}_3$ (**1**; Figure 3, right). While the composition and structure of the noradamantane-type cages are identical to those in KGe_3As_3 , including the homoatomic Ge1–Ge3 bond, a reduction of the dimensionality of the polyanion takes place toward the one-dimensional Ge/As substructure. However, the latter cannot be derived from the layers discussed above by mere cutting of bonds. Instead, the relative orientation of the adjacent strand of fused noradamantane cages, all of which extend along the $\langle 001 \rangle$ direction, is different from that found in the layered structures. Linkage of the two strands into the bandlike one-dimensional substructure does not occur via Ge–As bonds to a three-bonded As atom but by direct Ge–Ge bonds instead (Ge1–Ge1') upon rotation of one of the two strands about the axis orthogonal to the former layers (i.e., about *b* in GeAs_2 , about *c* in KGe_3As_3).

The described series of alkali-metal intercalation products is reminiscent of the compound NaGe_6As_6 ,⁶⁹ which can be described as stemming from the intercalation of Na ions into GeAs .^{31,32} Both solids contain layers of the general formula ${}^2_\infty\{(\text{Ge}_q\text{As}_q)^q\}$ (GeAs : $q = 0$; NaGe_6As_6 : $q = -1$), which are set apart from each other upon intercalation of Na^+ cations. However, as there is no significant structural change within the Ge/As substructure in this case, the reduction of the Ge–As framework relates to n-doping of the substance.

Examples for binary or ternary *Zintl* phases that exhibit one-dimensional anionic substructures are CaSi ,⁷⁴ APn (*A* = alkali metal; *Pn* = P, As),^{75–78} K_2TtAs_2 (*Tt* = Ge, Sn),^{27,78} or Ae_3TrPn_3 and $\text{Ae}_5\text{Tr}_2\text{Pn}_6$ (*Ae* = Ca, Sr, and Ba; *Tr* = Al, Ga, and In; *Pn* = P, As, and Sb).^{79–81} The nature of these strands

can be very different, ranging from “real” 1D chains of atoms, as found in $\frac{1}{\infty}\{\text{Si}^{2-}\}$ or $\frac{1}{\infty}\{\text{Pn}\}$, that are related to the structures of the elemental semiconductors gray selenium and black tellurium, to pseudo-1D structures that are based on one-dimensionally linked building units. The latter may be tetrahedra, such as those connected in the SiS_2 -like structure of $\frac{1}{\infty}\{(\text{TtAs}_2)\}$ or in the diverse substructures of the quoted $\text{Ae}_x\text{Tr}_y\text{Pn}_z$ phases. In this sense, the substructure of **1** described above is also to be viewed as a pseudo-1D structure, which at the same time belongs to the most complicated ones that have been described to date for *Zintl* phases.

1 forms fine fibers with a metallic luster, which are sensitive toward air and moisture. The fibrous nature of the material can be observed with the naked eye (see Figure 1), but it becomes even more obvious upon inspection of the compound via optical and electron microscopies. Figure 4 provides a light-microscopic image of long single crystals of **1** that grow out of a knot of material (top left) and scanning electron microscopic (SEM) images of these fibers. Under the optical microscope (Figure 4a), the fibers seem to be made up from a single strand. However, when being inspected with a scanning electron microscope, it becomes evident that the fibers consist of thin strands of the material that agglomerate to form the macroscopic fibers (Figure 4b), which readily split up further. This was confirmed by treatment of the material in an ultrasonic bath for several minutes, as illustrated in Figure 4c. This eventually yields separated fibers of 0.15–0.5 μm in diameter (Figure 4d).

Optical Absorption Properties. To gain insight into the electronic properties of compound **1**, we measured its optical absorption behavior by means of the diffuse reflectance method. The UV–vis spectrum is shown in Figure 5. The

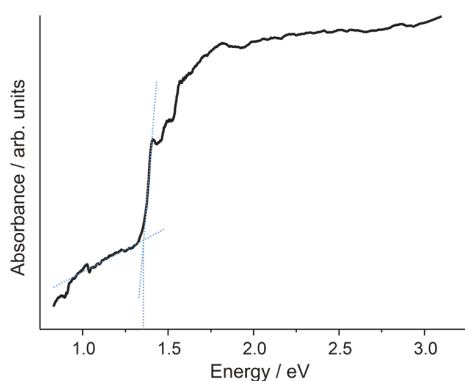


Figure 5. UV–vis spectrum of compound **1**, measured on ground single crystals of the material (solid black line). The onset of absorption was determined by the tangent method (blue lines).

onset of absorption, indicating the lowest possible excitation energy, was determined to occur in the near-infrared, at around 1.37 eV (905 nm). The absorption eventually reaches saturation at about 1.8 eV (690 nm) and covers the whole UV–vis range, which is in agreement with the deeply black appearance of the fibers.

Electronic Structure and Bonding. To gain further insight into the electronic structure and the bonding characteristics of compound **1**, and to further corroborate the experimental findings, quantum-chemical calculations based on density-functional theory were performed, as described in the methodology section. Upon structural

optimization, the lattice parameters in the ground state arrive at $a = 14.102 \text{ \AA}$, $b = 16.528 \text{ \AA}$, and $c = 3.796 \text{ \AA}$, in excellent agreement with experimental values, with the largest deviation for b being below 1.5%. For this optimized structural model, Figure 6 shows (a) the resulting band structure and (b) the corresponding total density of states (DOS) with orbital-resolved contributions of the individual atomic species. The band gap obtained from DFT using the SCAN functional is approximately 1.4 eV, in excellent agreement with the experimental data. The positions of the valence band maximum (VB_{max}) and conduction band minimum (CB_{min}) as indicated in the band structure (Figure 6a) indicate a very slight offset of the \mathbf{k} vector, suggesting that compound **1** is an indirect band-gap material. However, the magnitude of this offset is very small and may be within the margin of error, possibly due to the choice of the \mathbf{k} -point path through the Brillouin zone and the corresponding \mathbf{k} -point density along the said path. Thus, the *Tauc* formalism was applied to the experimental data of the absorption spectrum, which rather suggests a direct band gap to exist (see Figure S11).

The density of states (DOS) plots (Figure 6b) help in the interpretation of the band structure: the narrow, almost flat band slightly below -14 eV reflects the 3p levels of K exclusively, whereas the region between approx. -13 and -6 eV is dominated by 4s and 4p contributions of Ge and As. In this region, for Ge, the 4s levels are dominant throughout, whereas for As, they are dominant up to -10 eV , with equal contributions of 4s and 4p levels between -10 and -6 eV . The occupied bands between -4 eV and the Fermi level at 0 eV are composed nearly exclusively of 4p levels for both metalloid species. For K, no significant contribution of the 4s valence electrons to the valence band can be observed, in contrast to prominent 4s levels in the unoccupied regions of the band structure above approx. 1.4 eV .

This already underlines the cationic nature of K in this compound, as alluded to in the structural description, based on the examination of the electronic structure as well, and can be reinforced further via the examination of the atomic charges from a Mulliken analysis. These are shown to be approximately 0.05 for the Ge atoms previously identified as neutral Ge1 and Ge2 in Figure 2 and around -0.4 for Ge3, previously identified as anionic, in excellent agreement with assignment of charges given in the structural discussion above. For As, there are two distinct groupings, with charges of approximately -0.28 and -0.36 for As1 and As2, respectively (assigned as As^0 based on the coordination mode), and an average charge of -0.75 for As3 (identified as As^-). The discrepancy between the negative gross Mulliken charges for As1 and As2 and attributing them as neutral atoms based on the threefold coordination are resolved when considering that any quantum-mechanical charge is not equatable with a (highly formal) oxidation number. However, they can and do serve as a qualitative predictor and in this role are indeed in good agreement with the experimental data. Finally, for K, the Mulliken charge is 0.85 on average, in agreement with the cationic character of this atom type in compound **1**. The overall agreement of these data finally corroborates the composition determined by $\mu\text{-XRF}$ spectroscopy.

The COHP analysis of the bonding characteristics is shown in Figure 7, depicting all contacts between 1 and 5 \AA , corresponding to the 1st, 2nd, and 3rd coordination shells (CS) for each species–species interaction, as preceding radial distribution function analyses showed. For homoatomic

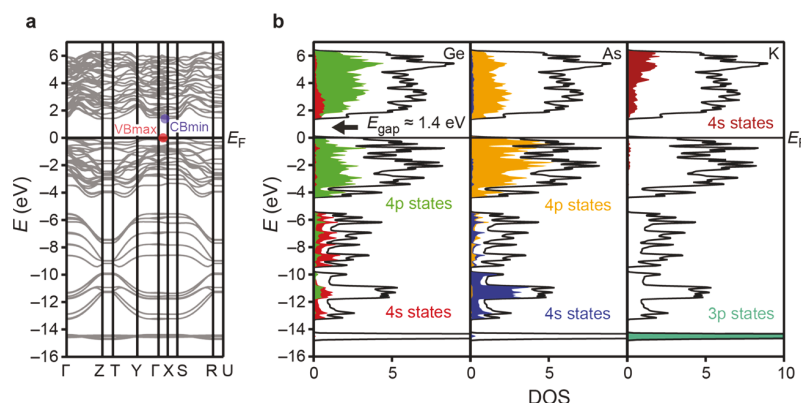


Figure 6. (a) Electronic band structure of **1** with the energetically highest occupied band indicated as the valence band maximum (VBmax, red circle) and the lowest unoccupied band indicated as the conduction band minimum (CBmin, blue circle). (b) Total density of states (DOS) plot of **1** (black line) with individual, orbital-resolved local DOS contributions (filled, colored regions) to the total DOS for each atomic species. The Fermi level (E_F) is set as 0 eV.

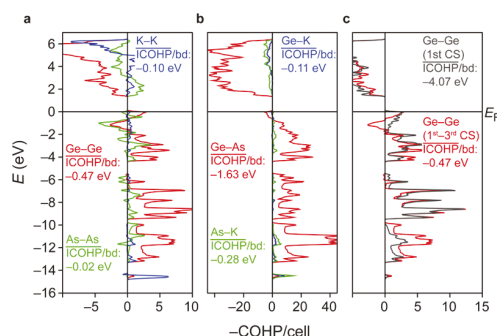


Figure 7. COHP diagrams showing the total interactions per cell for homoatomic (a) and heteroatomic (b) contacts for the 1st, 2nd, and 3rd coordination shells of each atom. The average integrated COHP value for one bond of a given type is indicated as well. A comparison between the six strongest Ge–Ge bonds in the 1st coordination shell (CS) and the sum over all Ge–Ge contacts across all three CS is shown in (c). Energetic scaling (y-axis) for all three diagrams is identical, the COHP scaling (x-axis) is not. The Fermi level is set to 0 eV.

contacts, i.e., Ge–Ge, As–As, and K–K, it is evident in Figure 7a that the Ge–Ge interactions are the strongest by far, with exclusively bonding characteristics between -14 and -2 eV, exhibiting a small antibonding region close to the Fermi level and then assuming a bonding character directly below the Fermi level again. The average integrated COHP (ICOHP) value of -0.47 eV per bond is nearly five times higher than that of the second-strongest interaction, K–K. For the latter, it is somewhat surprising that a narrow, but significant, bonding peak at around -15 eV is clearly seen, corresponding to the energetic region occupied by the 3p levels and indicating that these have at least some quantifiable impact on interpotassium bonding despite being part of, in the classical picture, a closed and filled shell. However, as the 3s electrons of K are not accounted for in the atomic potential, this is not a “true” noble-gas configuration, and furthermore, the behavior in the solid state is distinct from that of the free gas phase; hence, interactions among these atoms cannot be disregarded a priori. The K–K interactions at higher energies up to the Fermi level are insignificant, unsurprisingly, due to the observed depopulation of the 4s valence levels. Finally, among the homoatomic contacts, As–As interactions are largely negligible

based on the average interaction energy per bond (approximately -0.02 eV), but due to the large amount of As–As contacts, there still is an observable total contribution especially in the region beneath the Fermi level. However, there is a notable antibonding component for As–As interactions exceeding that present in the Ge–Ge interactions.

When heteroatomic contacts (shown in Figure 7b) are considered, the interaction between the two metalloids Ge and As proves to be the supremely dominant one. It is the single strongest interaction, both summed over the entire examined range per cell and on a per-bond basis, with an average ICOHP of -1.63 eV per bond, more than five times stronger than the next contender As–K. A broad qualitative similarity of the Ge–Ge interaction and the Ge–As interaction can be observed as well upon direct comparison of the two; however, the antibonding region beneath the Fermi level is, relatively speaking, much smaller for Ge–As than it is for Ge–Ge: the Ge–As bond is less destabilized overall. The other two heteroatomic interactions, As–K and Ge–K, are significantly weaker but, remarkably, show no antibonding characteristics at all below the Fermi level, exemplifying that heteroatomic contacts have stronger bonding contributions than homoatomic ones.

Finally, in Figure 7c, the Ge–Ge interaction is examined again, comparing the curve from (a) with interactions in the 1st, 2nd, and 3rd CS to those in the 1st CS exclusively. Although the amount of the latter contacts is only six, as opposed to 58 for the former, their contribution forms half of the total Ge–Ge interactions between -14 and -10 eV and nearly the entire total between -10 and -6 eV. This is reflected in the average ICOHP value of -4.07 eV per bond and the absence of antibonding interactions in the 1st CS, even further demonstrating the strength of the Ge–Ge bond. In light of this analysis, the strength of the qualitatively quite similar Ge–As interaction must be evaluated again, considering solely the 1st CS in this case as well and arriving at an average ICOHP value of -4.14 eV per bond. In contrast to the Ge–Ge interaction, in which there is a qualitative change upon examining the 1st CS only, namely, the vanishing of the antibonding region, there is no change in bonding character for Ge–As. The increase in bond strength is only due to the amount of bonds considered; for this reason, it is not shown separately. Considering these findings, it is clear that the Ge–

As and Ge–Ge contacts exhibit the strongest bonding interactions by far, being responsible for the stability of the present material overall.

To sidestep the so-called “coloring problem”⁸² and verify the assignment of the atomic positions, particularly in relation to Ge and As, we have also performed calculations for an alternative structural model of **1**. In this alternative model, the crystal structure itself remains identical, but the Ge3 and As1 positions in the noradamantane-type cage are swapped, as depicted in Figure S8 of the Supporting Information. The structural model obtained from the experiment was both treated in a static calculation and fully structurally optimized. The total energies of both the system as described in the article (**desc**) and the one with alternative Ge3/As1 assignment (**alt**) are very similar for both the static and the optimized case, as seen in Table S2 of the Supporting Information. The described structure is minimally favored energetically; however, the difference of less than 2 kJ/mol is within the accuracy of DFT. Thus, the reassignment of the positions has no significant impact from a purely energetic point of view, surprisingly enough.

Furthermore, the total DOS of the **desc** and **alt** structures were compared, as shown in Figure S9 in the Supporting Information. These are qualitatively and semiquantitatively similar, with very minor changes below the Fermi level. In particular, the band-gap size is 1.4 eV in both cases and thus is entirely unaffected by the Ge3/As1 position exchange. For a comparison of the bonding interactions in **desc** and **alt** via COHP, the differences are more pronounced: while the two strongest interactions, Ge–As and Ge–Ge, show a similar qualitative character throughout the entire energy range, the region immediately below the Fermi level is affected by the position swap, particularly in Ge–Ge, as seen in Figure S10 of the Supporting Information. For both strongest interactions, the averaged ICOHP value per bond at the Fermi level indicates that the bonding character is stronger in the **desc** structure, indicating increased stability. This trend continues for all interactions except Ge–K: their bonding character is either stronger in **desc** or unchanged. For comparison, all ICOHP values are listed in Table S3 in the Supporting Information.

In summary, both the energetic comparison and particularly the bonding analysis indicate the stability of the structure with the described assignment, further backing up the experimental data. While clearly pronounced for the bonding characteristics, the preference is marginal from a purely total-energetic point of view, and the size of the band gap is entirely unaffected by the exchange of the atomic position assignment. Hence, no further variations of position assignment were considered.

In addition, due to the marginal energetic (absolute) difference of approximately 0.015 eV (Table S2), a coexistence of both arrangements due to thermally induced position exchange is highly likely. As the energetic differences are roughly comparable for both the static case (in which the lattice parameters are identical for both arrangements) and the optimized case, it can be assumed that said energy difference is mainly due to the exchange barrier and not structural effects. Under this assumption, for the optimized case, the change in temperature needed to induce a Ge3/As1 position exchange is $T = \frac{\Delta E}{k_B} = 174$ K. This difference refers to the entire unit cell, with position exchanges of four Ge3/As1 pairs. For simplification, energetic equivalence for each exchange due

to structural symmetry is further assumed so that the energetic barrier for a single Ge3/As1 pair position exchange is roughly 0.0038 eV, corresponding to a temperature change of approximately 43 K to overcome this barrier. Molecular dynamics or nudged elastic band calculations will yield more realistic values for energetic diffusion barriers; however, in the framework of this study, this approximation is sufficient. Thus, due to standard Boltzmann distribution, it is evident that both structural arrangements (and intermediate forms where not all positions are swapped) are likely to co-exist at room temperature and above, with the described structure predominating both for energetic reasons and due to the described bonding-induced stabilization.

Charge Transport Properties. For elucidation of the charge transport properties, impedance spectra of a pellet of **1** between ion-blocking Pt electrodes were recorded. A Nyquist plot of the impedance (taken at 200 °C) is shown in Figure 8.

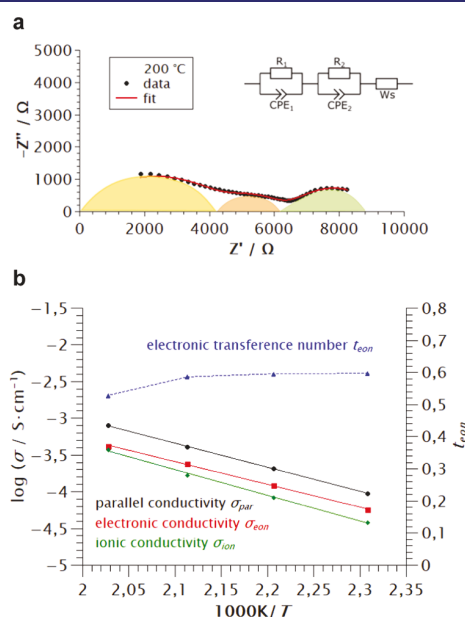


Figure 8. (a) Representative Nyquist plot of the impedance of $\text{K}_2\text{Ge}_3\text{As}_3$ (**1**) at 200 °C. The inset shows the equivalent circuit used for fitting the impedance spectra. (b) Arrhenius plots of the parallel, electronic, and ionic conductivity of **1**. In addition, the electronic transference number is plotted versus the inverse temperature.

In the inset, we sketch the equivalent circuit used for fitting the spectrum. Two $R \parallel \text{CPE}$ elements in series were used for fitting the high-frequency and intermediate-frequency part of the spectrum. The impedance of a constant-phase element (CPE) is given by $Z_{\text{CPE}} = Q^{-1}(i\omega)^{-\alpha}$ with $\alpha \leq 1$. The capacitance of the respective semicircle can be calculated from the Brug formula $C_i = (Q_i(R_i)^{1-\alpha})^{1/\alpha}$.⁸³ Capacitance values around 10^{-10} F cm^{-2} were obtained for the high-frequency semicircle showing that this semicircle is caused by bulk charge transport. Since **1** is a mixed ionic/electronic conductor, the resistances R_i can be identified with the parallel resistance $R_{\text{par}} = (R_{\text{ion}}^{-1} + R_{\text{eon}}^{-1})^{-1}$, with R_{ion} and R_{eon} denoting the ionic and the electronic resistance, respectively. This is because at high frequencies, ion blocking at the electrodes is negligible; therefore, both ion transport and electron transport in the bulk contribute to the conductivity of the sample. The intermediate-frequency semicircle was characterized by

capacitance values between 10^{-7} and 10^{-6} F cm $^{-2}$, indicating that this semicircle is caused by the interface between the sample and the Pt electrodes. The low-frequency part of the impedance spectrum was fitted by a Warburg-short element, which describes the formation of K^+/e^- concentration profiles over the bulk of the sample, resulting in a blocking of the K^+ ions and in a purely electronic current at very low frequencies.⁸⁴ The Warburg impedance can be written as $Z_{Ws} = R_{Ws} \frac{\tanh(i\omega\tau)^\alpha}{(i\omega)^\alpha}$ with the Warburg coefficient R_{Ws} , the time constant τ , and the exponent α . The electronic resistance R_{eon} of the sample is then given by $R_1 + R_{Ws}$, i.e., by the low-frequency resistance minus the interfacial resistance R_2 . From the obtained ionic and electronic resistances, we calculated the ionic conductivity $\sigma_{ion} = (R_{ion})^{-1}d/A$, the electronic conductivity $\sigma_{eon} = (R_{eon})^{-1}d/A$, and the parallel conductivity of the sample, $\sigma_{par} = ((R_{ion})^{-1} + (R_{eon})^{-1})d/A$. Here, d and A denote the thickness and the area of the sample, respectively.

Figure 8b shows Arrhenius plots of σ_{ion} , σ_{eon} , and σ_{par} . Only data in a temperature range between 160 and 220 °C are shown since at lower temperatures, the Warburg-short behavior at low frequencies was not detectable; therefore, σ_{ion} and σ_{eon} could not be determined. The obtained activation energies are 0.69 eV for the ionic conductivity, 0.61 eV for the electronic conductivity, and 0.65 eV for the parallel conductivity.

Due to the similar activation energies of ionic and electronic conductivities, the electronic transference number $t_{eon} = \frac{\sigma_{eon}}{\sigma_{par}}$ shows only a weak temperature dependence with values between 0.5 and 0.6. The activation energy for the electronic conductivity is close to half the size of the band gap. This indicates that the Fermi level of **1** is roughly in the middle of the band gap and that the electronic conductivity is caused by intrinsic charge carriers. It should be noted that, in contrast, the Fermi level as shown in Figures 6 and 7 is located at the highest occupied band, and thus at the lower edge of the gap, by reasons of the computational convention. However, the gap size is represented accurately, within DFT limits.

Regarding the results of the detailed investigation of the electronic structure that clearly indicated the dominance of Ge–Ge and Ge–As bonding and Ge as well as As contributions to the valence and conduction bands, we assume that the electronic conductivity is mainly due to the extended anionic substructure. However, the question of whether single fibers of **1** show anisotropic conductivity along the strands could not be answered within this study since the corresponding setup is not yet adopted to the demands of the air-sensitive compound. This will be subject to future investigations.

CONCLUSIONS

In summary, we report about the synthesis of a new ternary *Zintl* phase, $K_2\text{Ge}_3\text{As}_3$, and the thorough investigation of its structural, electronic, bonding, and charge transport properties. Different from known compounds in the system $K_x\text{Ge}_y\text{As}_z$, the anionic substructure is based on pseudo-one-dimensional strands of the composition ${}_{\infty}^1\{(\text{Ge}_3\text{As}_3)^{2-}\}$. The substructure seems to determine the morphology of the compound, which emerges from the solid-state reaction as bundles of extremely thin fibers that can be separated from each other by ultrasonification. Measurements of the optical absorption behavior and band structure calculations indicate that the

compound exhibits a narrow semiconductor-like band gap. In addition, COHP bonding analysis reveals that the Ge–As and Ge–Ge interactions are dominant by far, explaining the stability of both the noradamantane-type cages and the linkage of adjacent strands via Ge–Ge bonds. According to impedance spectra of a polycrystalline sample, the material combines ionic and electronic conductivity properties, which may hint at one-dimensional conductivity along the p-block atom strands. Future work will be dedicated to a detailed study of the anisotropic material properties that result from the discussed combination of electronic and transport features.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b02827.

Synthesis details, single-crystal and powder diffraction data, micro X-ray fluorescence spectroscopy data, thermogravimetric analysis, and differential scanning calorimetry data (PDF)

Crystallographic data of **1** (CIF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: dehnen@chemie.uni-marburg.de.

ORCID

Dimitri Bogdanovski: 0000-0001-8881-0777

Bernhard Roling: 0000-0001-7383-1495

Richard Dronskowski: 0000-0002-1925-9624

Stefanie Dehnen: 0000-0002-1325-9228

Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) within the framework of GRK1782. We gratefully acknowledge Shangxin Wei for her help with the ultrasonification experiments, Dr Niels Lichtenberger for his help with powder X-ray diffraction, and Dr Johanna Heine for fruitful discussions regarding optical spectroscopy.

ABBREVIATIONS

TGA	thermogravimetric analysis
DSC	differential scanning calorimetry
μ -XRF	micro X-ray fluorescence spectroscopy
SE	secondary electrons
BE	backscattering electrons
CPE	constant-phase element

REFERENCES

- (1) Snyder, G. J.; Toberer, E. S. Complex thermoelectric materials. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 105–114.
- (2) Kauzlarich, S. M.; Brown, S. R.; Snyder, G. J. *Zintl* phases for thermoelectric devices. *Dalton Trans.* **2007**, 2099–2107.

- (3) Shuai, J.; Mao, J.; Song, S.; Zhang, Q.; Chen, G.; Ren, Z. Recent progress and future challenges on thermoelectric Zintl materials. *Mater. Today Phys.* **2017**, *1*, 74–95.
- (4) Zhang, J.; Song, L.; Hindborg Pedersen, S.; Yin, H.; Hung, L. T.; Iversen, B. B. Discovery of high-performance low-cost n-type Mg_3Sb_2 -based thermoelectric materials with multi-valley conduction bands. *Nat. Commun.* **2016**, *8*, No. 13901.
- (5) Grebenkemper, J. H.; Hu, Y.; Barrett, D.; Gogna, P.; Huang, C.-K.; Bux, S. K.; Kauzlarich, S. M. High Temperature Thermoelectric Properties of $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ Prepared from Reaction of MnSb with the Elements. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 5791–5798.
- (6) Zevalkink, A.; Zeier, W. G.; Pomrehn, G.; Schechtel, E.; Tremel, W.; Snyder, G. J. Thermoelectric properties of Sr_3GaSb_3 —a chain-forming Zintl compound. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9121–9128.
- (7) Zevalkink, A.; Toberer, E. S.; Zeier, W.; Flage-Larsen, E.; Snyder, G. J. Ca_3AlSb_3 : an inexpensive, non-toxic thermoelectric material for waste heat recovery. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 510–518.
- (8) Toberer, E. S.; Zevalkink, A.; Crisosto, N.; Snyder, G. J. The Zintl compound $\text{Ca}_5\text{Al}_2\text{Sb}_6$ for low-cost thermoelectric power generation. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 4375–4380.
- (9) Zevalkink, A.; Pomrehn, G. S.; Johnson, S.; Swallow, J.; Gibbs, Z. M.; Snyder, G. J. Influence of the triel elements ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) on the transport properties of $\text{Ca}_5\text{M}_2\text{Sb}_6$ Zintl compounds. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 2091–2098.
- (10) Brown, S. R.; Kauzlarich, S. M.; Gascoin, F.; Snyder, G. J. $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$: New High Efficiency Thermoelectric Material for Power Generation. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1873–1877.
- (11) Chan, J. Y.; Kauzlarich, S. M. Colossal Magnetoresistance in the Transition-Metal Zintl Compound $\text{Eu}_{14}\text{MnSb}_{11}$. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, No. 3132.
- (12) Goforth, A. M.; Klavins, P.; Fetting, J. C.; Kauzlarich, S. M. Magnetic Properties and Negative Colossal Magnetoresistance of the Rare Earth Zintl phase EuIn_2As_2 . *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11048–11056.
- (13) Nagamatsu, J.; Nakagawa, N.; Muranaka, T.; Zenitani, Y.; Akimitsu, J. Superconductivity at 39 K in magnesium diboride. *Nature* **2001**, *410*, 63–64.
- (14) Deakin, L.; Lam, R.; Marsiglio, F.; Mar, A. Superconductivity in $\text{Ba}_2\text{Sn}_3\text{Sb}_6$ and SrSn_3Sb_6 . *J. Alloys Compd.* **2002**, *388*, 69–72.
- (15) Scharfe, S.; Kraus, F.; Stegmaier, S.; Schier, A.; Fässler, T. F. Zintl Ions, Cage Compounds, and Intermetallic Clusters of Group 14 and Group 15 Elements. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 3630–3670.
- (16) Mitzinger, S.; Guggolz, L.; Massa, W.; Dehnen, S. Evidence for the Existence of $(\text{SiP}_6\text{H}_2)^{2-}$ and its Homologs as Examples of Binary Nortricyclane-Type Zintl Anions. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2019**, *645*, 153–157.
- (17) Mitzinger, S.; Bandemehr, J.; Reiter, K.; McIndoe, J. S.; Xie, X.; Weigend, F.; Corrigan, J. F.; Dehnen, S. $\text{Ge}_2\text{P}_2^{2-}$: a binary analogue of P_4 as a precursor to the ternary cluster anion $[\text{Cd}_3(\text{Ge}_3\text{P})_3]^{3-}$. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 1421–1424.
- (18) Mitzinger, S.; Broekaert, L.; Massa, W.; Weigend, F.; Dehnen, S. Understanding of multimetallic cluster growth. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, No. 10480.
- (19) Wilson, R. J.; Broekaert, L.; Spitzer, F.; Weigend, F.; Dehnen, S. $[\text{CuSn}_5\text{Sb}_3]^{2-}_2$: A Dimer of Inhomogeneous Superatoms. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 11775–11780.
- (20) Ababei, R.; Heine, J.; Holynska, M.; Thiele, G.; Weinert, B.; Xie, X.; Weigend, F.; Dehnen, S. Making practical use of the pseudo-element concept: an efficient way to ternary intermetallic clusters by an isoelectronic Pb^- -Bi combination. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11295–11297.
- (21) Wilson, R. J.; Lichtenberger, N.; Weinert, B.; Dehnen, S. Intermetallic and Heterometallic Clusters Combining p-Block (Semi)Metals with d- or f-Block Metals. *Chem. Rev.* **2019**, No. 658.
- (22) Weinert, B.; Dehnen, S. Binary and Ternary Intermetallic Clusters. In *Clusters – Contemporary Insight in Structure and Bonding. Structure and Bonding*; Dehnen, S., Ed.; Springer: Cham, Switzerland, 2017; Vol. 174, pp 99–134.
- (23) Weinert, B.; Mitzinger, S.; Dehnen, S. (Multi-)Metallic Cluster Growth. *Chem. - Eur. J.* **2018**, *24*, 8470–8490.
- (24) Wilson, R. J.; Weinert, B.; Dehnen, S. Recent developments in Zintl cluster chemistry. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 14861–14869.
- (25) Mayer, K.; Weßing, J.; Fässler, T. F.; Fischer, R. A. Intermetallic Clusters: Molecules and Solids in a Dialogue. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 14372–14393.
- (26) Lichtenberger, N.; Franzke, Y. J.; Massa, W.; Weigend, F.; Dehnen, S. The Identity of “Ternary” A/Tl/Pb or K/Tl/Bi Solid Mixtures and Binary Zintl Anions Isolated From Their Solutions. *Chem. - Eur. J.* **2018**, *24*, 12022–12030.
- (27) Eisenmann, B.; Klein, J. SiS_2 -isostrukturelle Anionen $[\text{SiP}_2]^{2-}$, $[\text{GeAs}_2]^{2-}$ und $[\text{SnAs}_2]^{2-}$ in Alkaliverbindungen. *J. Less-Common Met.* **1991**, *175*, 109–117.
- (28) Khatun, M.; Stoyko, S. S.; Mar, A. Ternary arsenides ATt_3As_3 ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}; \text{Tt} = \text{Ge}, \text{Sn}$) with layered structures. *J. Solid State Chem.* **2016**, *238*, 229–235.
- (29) Bryden, J. H. The Crystal Structures of the Germanium-Arsenic Compounds. I. Germanium Diarsenide. *Acta Crystallogr.* **1962**, *15*, 167–171.
- (30) Zhao, T.; Sun, Y.; Shuai, Z.; Wang, D. GeAs_2 : A IV–V Group Two-Dimensional Semiconductor with Ultralow Thermal Conductivity and High Thermoelectric Efficiency. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 6261–6268.
- (31) Stöhr, H.; Klemm, W. Über Zweistoffsysteme mit Germanium. II. Germanium/Arsen, Germanium/Antimon, Germanium/Wismut. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1940**, *244*, 205–223.
- (32) Schubert, K.; Dörre, E.; Günzel, E. Kristallchemische Ergebnisse an Phasen aus B-Elementen. *Naturwissenschaften* **1954**, *41*, No. 448.
- (33) Ponou, S.; Fässler, T. F. Crystal Growth and Structure Refinement of K_4Ge_6 . *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 393–397.
- (34) Emmerling, F.; Röhr, C. Alkaline Metal Arsenides A_3As_7 and AAs ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). Preparation, Crystal Structure, Vibrational Spectroscopy. *Z. Naturforsch., B* **2002**, *57*, 963–975.
- (35) von Schnering, H. G.; Somer, M.; Kliche, G.; Hönle, W.; Meyer, T.; Wolf, J.; Ohse, L.; Kempa, P. B. Chemie und Strukturchemie von Phosphiden und Polyphosphiden. 53. Darstellung, Eigenschaften und Schwingungsspektren der Käfiganionen P_{11}^{3-} und As_{11}^{3-} . *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *601*, 13–30.
- (36) Sheldrick, G. M. SHELXT—Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2015**, *71*, 3–8.
- (37) Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3–8.
- (38) Boldish, S. I.; White, W. B. Optical band gaps of selected ternary sulfide minerals. *Am. Mineral.* **1998**, *83*, 865–871.
- (39) Kresse, G.; Hafner, J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 558–561.
- (40) Kresse, G.; Hafner, J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium. *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 14251–14269.
- (41) Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6*, 15–50.
- (42) Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169–11186.
- (43) Blöchl, P. E. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17953–17979.
- (44) Kresse, G.; Joubert, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758–1775.
- (45) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- (46) Blöchl, P. E.; Jepsen, O.; Andersen, O. K. Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 16223–16233.

- (47) Perdew, J. P.; Levy, M. Physical Content of the Exact Kohn-Sham Orbital Energies: Band Gaps and Derivative Discontinuities. *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *51*, 1884–1887.
- (48) Perdew, J. P. Density functional theory and the band gap problem. *Int. J. Quantum Chem.* **1985**, *28*, 497–523.
- (49) Sham, L. J.; Schlüter, M. Density-Functional Theory of the Energy Gap. *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *51*, 1888–1891.
- (50) Sun, J.; Ruzsinszky, A.; Perdew, J. P. Strongly Constrained and Appropriately Normed Semilocal Density Functional. *Phys. Rev. Lett.* **2015**, *115*, No. 036402.
- (51) Sun, J.; Remsing, R. C.; Zhang, Y.; Sun, Z.; Ruzsinszky, A.; Peng, H.; Yang, Z.; Paul, A.; Waghmare, U.; Wu, X.; Klein, M. L.; Perdew, J. P. Accurate first-principles structures and energies of diversely bonded systems from an efficient density functional. *Nat. Chem.* **2016**, *8*, No. 831.
- (52) Dronskowski, R.; Blöchl, P. E. Crystal orbital Hamilton populations (COHP): energy-resolved visualization of chemical bonding in solids based on density-functional calculations. *J. Phys. Chem. A* **1993**, *97*, 8617–8624.
- (53) Deringer, V. L.; Tchougréeff, A. L.; Dronskowski, R. Crystal Orbital Hamilton Population (COHP) Analysis As Projected from Plane-Wave Basis Sets. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 5461–5466.
- (54) Maintz, S.; Deringer, V. L.; Tchougréeff, A. L.; Dronskowski, R. Analytic projection from plane-wave and PAW wavefunctions and application to chemical-bonding analysis in solids. *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 2557–2567.
- (55) Maintz, S.; Deringer, V. L.; Tchougréeff, A. L.; Dronskowski, R. LOBSTER: A tool to extract chemical bonding from plane-wave based DFT. *J. Comput. Chem.* **2016**, *37*, 1030–1035.
- (56) Konze, P. M.; Dronskowski, R.; Deringer, V. L. Exploring Chemical Bonding in Phase-Change Materials with Orbital-Based Indicators. *Phys. Status Solidi RRL* **2019**, *13*, No. 1800579.
- (57) Mulliken, R. S. Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. I. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833–1840.
- (58) Ertural, C.; Steinberg, S.; Dronskowski, R. Development of a robust tool to extract Mulliken and Löwdin charges from plane waves and its application to solid-state materials. *RSC Adv.* **2019**, *9*, 29821–29830.
- (59) Birdwhistell, T. L. T.; Stevens, E. D.; O'Connor, C. J. Synthesis and crystal structure of a novel layered Zintl phase: potassium gallium arsenide (59). *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3892–3894.
- (60) Herzog, U.; Borrmann, H. Heteronoradamantanes $\text{Me}_2\text{Si}_2(\text{RM})_2\text{E}_5$ (RM = MeGe, PhSn; E = S, Se). *J. Organomet. Chem.* **2003**, *675*, 42–47.
- (61) Heimann, S.; Thiele, G.; Dehnen, S. Nitrile functionalized organogermane chalcogenide clusters with hetero-(nor)-adamantane cores. *J. Organomet. Chem.* **2016**, *813*, 36–40.
- (62) Heimann, S.; Holyńska, M.; Dehnen, S. Synthesis, Structures, and Light-Induced Transformation of Keto-Functionalized Selenido-germanate Complexes. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 1663–1666.
- (63) Heimann, S.; Holyńska, M.; Dehnen, S. In situ Ge–Ge bond formation under ambient conditions: synthesis, characterization and reactivity of organo-functionalized telluridogermanate complexes. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1881–1883.
- (64) Ando, W.; Kadowaki, T.; Kabe, Y.; Ishii, M. A Germanium Sesquisulfide, $(\text{tBuGe})_4\text{S}_6$, without Adamantane Structure. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1992**, *31*, 59–61.
- (65) Unno, M.; Kawai, Y.; Shioyama, H.; Matsumoto, H. Syntheses, Structures, and Properties of Tricyclo[5.1.1.1^{3,5}]-tetrasilachalcogenanes $(\text{Thex}_2\text{Si}_2\text{E}_2)_2$ (E = S, Se) and Tricyclo[5.1.1.1^{3,5}]tetragermachalcogenanes $(\text{Thex}_2\text{Ge}_2\text{E}_2)_2$ (E = S, Se). *Organometallics* **1997**, *16*, No. 4428.
- (66) Varga, R. A.; Silvestru, C. Tetrakis[2-(dimethylaminomethyl)-phenyl]-1 κ C,2 κ C,3 κ C,4 κ C-hexa- μ -sulfido 1:2 κ^4 S:S;1,4 κ^2 S:S;2:3 κ^2 S:S;3:4 κ^4 S:S-tetratin(IV) chloroform solvate. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2007**, *63*, m2789.
- (67) Hassanzadeh Fard, Z.; Xiong, L.; Müller, C.; Holyńska, M.; Dehnen, S. Synthesis and Reactivity of Functionalized Binary and Ternary Thiometallate Complexes $[(\text{RT})_4\text{S}_6]$, $[(\text{RSn})_3\text{S}_4]^{2-}$, $[(\text{RT})_2(\text{CuPPh}_3)_6\text{S}_6]$, and $[(\text{RSn})_6(\text{OMe})_6\text{Cu}_2\text{S}_6]^{4-}$ (R=C₂H₄COOH, CMe₂CH₂COMe; T=Ge, Sn). *Chem. - Eur. J.* **2009**, *15*, 6595–6604.
- (68) Hassanzadeh Fard, Z.; Müller, C.; Harmening, T.; Pöttgen, R.; Dehnen, S. Thiostannate Tin-Tin Bond Formation in Solution: In Situ Generation of the Mixed-Valent, Functionalized Complex $[(\text{RSn}^{\text{IV}})_2(\mu\text{-S})_2]\text{Sn}_2^{\text{III}}\text{S}_6$. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 4441–4444.
- (69) Khatun, M.; Mar, A. NaGe₆As₆: Insertion of sodium into the layered semiconductor germanium arsenide GeAs. *Z. Naturforsch., B* **2016**, *71*, 375–380.
- (70) Mark, J.; Hanrahan, M. P.; Woo, K. E.; Lee, S.; Rossini, A. J.; Kovnir, K. Chemical and Electrochemical Lithiation of van der Waals Tetrel Arsenides. *Chem. - Eur. J.* **2019**, *25*, 6392–6401.
- (71) Eisenmann, B.; Schäfer, H. Zintlphasen mit binären Anionen: Zur Kenntnis von BaGe₂P₂ und BaGe₂As₂. *Z. Naturforsch., B* **1981**, *3*, 415–419.
- (72) Eisenmann, B.; Schäfer, H. Zintl Phases with Complex Anions: Sr₃Si₂As₄ and Sr₃Ge₂As₄. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1980**, *19*, 490–491.
- (73) Wilson, R. J.; Dehnen, S. $(\text{Ge}_4\text{Bi}_{14})^{4-}$: A Case of Element Segregation on the Molecular Level. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 3098–3102.
- (74) Hellner, E. Die Kristallstruktur des CaSi. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1950**, *261*, 226–236.
- (75) Cromer, D. T. The Crystal Structure of LiAs. *Acta Crystallogr.* **1959**, *12*, 36–41.
- (76) Hönle, W.; von Schnering, H. G. The Structure of I/V Compounds and Their Relationships. *Acta Crystallogr., Sect. A* **1978**, *34*, S152–S156.
- (77) von Schnering, H. G.; Hönle, W. Zur Chemie und Strukturchemie der Phosphide und Polyphosphide. 20. Darstellung, Struktur und Eigenschaften der Alkalimetallmonophosphide NaP und KP. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *456*, 194–206.
- (78) Burtzlauff, S.; Holyńska, M.; Dehnen, S. Synthesis and Crystal Structures of K₂SnAs₂ and a New Modification of NaAs. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 1691–1693.
- (79) Cordier, G.; Schäfer, H.; Stelter, M. Sr₃GaSb₃ und Sr₃InP₃, zwei neue Zintlphasen mit komplexen Anionen. *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1987**, *42*, 1268–1272.
- (80) Cordier, G.; Schäfer, H.; Stelter, M. Ca₃AlSb₃ und Ca₃Al₂Bi₆ zwei neue Zintlphasen mit kettenförmigen Anionen. *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1984**, *39*, 727–732.
- (81) Cordier, G.; Czech, E.; Jakowski, M.; Schäfer, H. Zintl phases of complex ions-information on Ca₃Al₂Sb₆ and Ca₃Al₂As₄. *Rev. Chim. Miner* **1981**, *18*, No. 9.
- (82) Müller, G. J. The “Coloring Problem” in Solids: How It Affects Structure, Composition and Properties. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *1998*, 523–536.
- (83) Brug, G. J.; van den Eeden, A. L. G.; Sluyters-Rehbach, M.; Sluyters, J. H. The Analysis of Electrode Impedances complicated by the Presence of Constant-Phase Element. *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *176*, 275–295.
- (84) Jamnik, J.; Maier, J.; Pejovnik, S. A powerful electrical network model for the impedance of mixed conductors. *Electrochim. Acta* **1999**, *44*, 4139–4145.

4 Arbeiten im Manuskriptstadium

4.1 $[\text{K}_2\text{Zn}_{20}\text{Bi}_{16}]^{6-}$: Stabilizing a Metalloid Zn_{12} Unit within a Polymetalide Environment

Zitat: A. R. Eulenstein, P. Bügel, F. Weigend, S. Dehnen, *vorbereitetes Manuskript*.

Abstract

The access to molecules comprising direct Zn–Zn bonds has become very topical in recent years for a variety of reasons. Low-valent organozinc compounds with up to ten tin atoms show remarkable reactivities, and larger Zn–Zn-bonded aggregates that were studied in the gas phase exhibit a very unusual co-existence of insulating and metallic properties. However, as Zn atoms do not show a high tendency to form clusters in condensed phases, synthetic approaches for the generation, and thus investigation, of purely inorganic, metalloid Zn_x units under ambient conditions have been lacking so far. Here, we show that the reaction of a highly reductive solid, $\text{K}_5\text{Ga}_2\text{Bi}_4$, with ZnPh_2 at room temperature enables the formation of the large heterometallic cluster anion $[\text{K}_2\text{Zn}_{20}\text{Bi}_{16}]^{6-}$. A 24-atom polymetalide ring embeds a metalloid $\{\text{Zn}_{12}\}$ unit, being the largest low-valent substructure of Zn atoms found in an isolated compound. Quantum chemical calculations reveal multicenter bonding and an essentially “zero-valent” situation in this subunit. The heterometallic character of this uncommon class of nanoclusters points at a high potential for nano-heterocatalysis based on these monodisperse, atomically precise metal particles.

Zusammenfassung

In dieser Veröffentlichung wird das Produkt einer Reaktion von $\text{K}_5\text{Ga}_2\text{Bi}_4$ mit $\text{Zn}(\text{Ph})_2$ vorgestellt, das kristallographisch charakterisiert worden war und dessen Bindungsverhältnisse mittels quantenchemischer Methoden umfassend studiert worden waren. Bei Umsetzungen von Th-Komplexen wurde die Erfahrung gemacht, dass der Einsatz von $\text{K}_5\text{Ga}_2\text{Bi}_4$ im Vergleich zu $[\text{K}(\text{crypt-222})]_2(\text{GaBi}_3)$ -en als Pniktogenidquelle eine veränderte Reaktivität zur Folge hat. Dies war auf die andere Redoxchemie des Feststoffs zurückgeführt worden, da auf die *p*-Blockelemente beim $[\text{K}(\text{crypt-222})]$ -Salz im Mittel

4.1 $[K_2Zn_{20}Bi_{16}]^{6-}$: Stabilizing a Metalloid Zn_{12} Unit within a Polymetalide Environment

eine Ladung von $-0,5$ und bei $K_5Ga_2Bi_4$ von $-0,8$ entfällt. Im Falle der Umsetzungen mit Th-Komplexen entstand bei Einsatz des $[K(\text{crypt-222})]^+$ -Salzes kein Produkt, verwendete man aber $K_5Ga_2Bi_4$ entstand der in Abschnitt 4.2 beschriebene Cluster $[Th@Bi_{12}]^{4-}$.

Die Strategie, die stärker reduzierte Verbindung als Edukt in einer Eintopf-Reaktion anzuwenden, wurde daher auch für Reaktionen mit Übergangsmetallkomplexen angewandt. Sie führte im Falle von $Zn(Ph)_2$ als Reaktionspartner zu einer neuen Verbindung, die in Form schwarzer, dünner Stäbchen gewonnen werden konnte. Eine Einkristallstrukturanalyse ergab eine Summenformel des Anions einschließlich zwei in dichter Nachbarschaft koordinierter, unsequestrierter Kaliumionen von $[K_2Zn_{20}Bi_{16}]^{6-}$. Das Anion kristallisiert als Salz mit $[K(\text{crypt-222})]^+$ -Gegenionen. Zwei Ansichten des Clusteranions sind in Abbildung 15 gezeigt. Die in der nachfolgenden Strukturbeschreibung genannten Atompositionen beziehen immer auch die symmetrieäquivalenten Positionen mit ein.

Vier eckenverknüpfte Tetraeder aus Zinkatomen (Zn_3, Zn_4, Zn_5, Zn_6) bilden eine $\{Zn_{12}\}$ -Einheit. Daraus resultiert eine quadratisch planare $\{Zn_4\}$ -Einheit (Zn_5, Zn_6), die das Zentrum des diskusförmigen Clusters bildet. Ober- und unterhalb des Clusterzentrums, auf einer kristallographisch nicht vorhandenen, aber idealisierten C_2 -Achse, befinden sich die zwei unsequestrierten K^+ -Ionen ($K1, K2$). Die durch die Zn-Atome gebildeten Tetraeder sind nicht ideal, sondern verzerrt, da die Zn-Atome unterschiedliche bindende Wechselwirkungen eingehen. Jeweils zwei Bi-Atome (Bi_3, Bi_4 und Bi_6, Bi_7) ordnen sich über den Zn-Atomen Zn_3 und Zn_4 an, die die $\{Zn_4\}$ -Einheit formen und bilden so zusammen mit Letzteren einen zweiten Ring um die idealisierte C_2 -Achse des Clusters. Eine dritte Ring-Einheit aus $\{Zn_2\}$ -Hanteln (Zn_1, Zn_2) und überlappenden Bi-Atomen (Bi_1, Bi_2, Bi_5) befindet sich über dem bisher skizzierten Aufbau und vervollständigt das kronenförmige Clusteranion.

4.1 $[K_2Zn_{20}Bi_{16}]^{6-}$: Stabilizing a Metalloid Zn_{12} Unit within a Polymetalide Environment

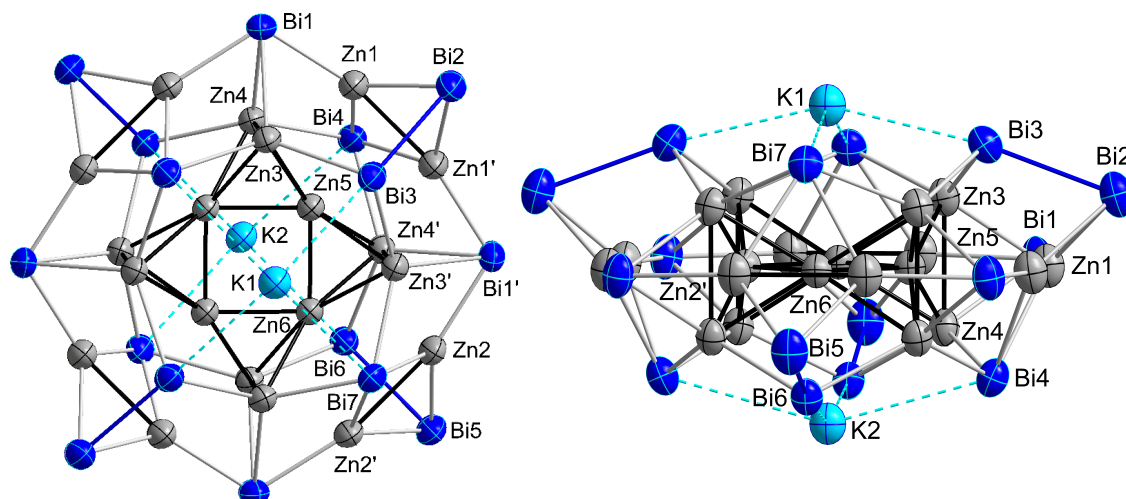


Abbildung 15: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[K(\text{crypt-222})]_6[Bi_{16}Zn_{20}K_2]$. Gezeigt ist die anionische Einheit $[Zn_{20}Bi_{16}]^{8-}$, die zwei unsequestrierte K^+ -Kationen koordiniert. Für symmetrieäquivalente Atome sind nur ausgewählte Atombezeichnungen angegeben.

Mittels DFT-Methoden konnten die Bindungsverhältnisse innerhalb der Clustereinheit aufgeklärt werden. Dazu wurden nach einer Geometrieoptimierung, die tatsächlich eine Erhöhung der Symmetrie zu D_{2d} ergab, die Molekülorbitale (MOs) berechnet. Mittels Lokalisierung der MOs nach Boys wurden Rückschlüsse auf die Bindungsverhältnisse zwischen den einzelnen Atomen gezogen (Abbildung 16). Zwischen den Zn- und Bi-Atomen im äußersten Ring liegen „konventionelle“ Zweizentrenbindungen vor, dasselbe gilt auch für die Bi–Bi-Kontakte zwischen äußerstem und mittlerem Ring. Zudem trägt jedes Bi-Atom ein vom Cluster weg gerichtetes freies Elektronenpaar. Betrachtet man hingegen, wie die Zn-Dimere im äußersten Ring mit den Bi-Atomen im Inneren wechselwirken, zeigen diese alle Anzeichen einer Dreizentrenbindung. Die tetraedrischen $\{Zn_4\}$ -Einheiten, die die innere $\{Zn_{12}\}$ -Einheit bilden, werden durch Vierzentrenbindungen zusammengehalten. Natürliche Populationsanalysen bestätigten dieses Bild, da diese für die inneren Zn-Atome eine mittlere Ladung von $+0 - 0,1$ (rot in Abbildung 16 unten) ergeben und für die übrigen Zn-Atome eine Ladung nahe $+1$. Die wahrscheinlichste Ladung einer isolierten $\{Zn_{12}\}$ -Einheit wurde durch DFT-Rechnungen überprüft. Wird von einer geschlossenschaligen Situation ausgegangen liegt die mögliche Ladung q des $\{Zn_{12}\}^q$ zwischen 0 und $+6$. Geometrieoptimierungen zeigen, dass die Struktur der $\{Zn_{12}\}$ -Einheit für $q = 0$ nahezu ideal wiedergegeben wird. Zudem stellt dieses Isomer in den Rechnungen die energetisch günstigste Situation dar. Für die Bi-Atome, die an Bi–Bi-Bindungen beteiligt sind, kann als mittlere Ladung -1 angegeben werden, Bi-Atome, die keine Wechselwirkung mit anderen Bi-Atomen eingehen, zeigen die größere negative Ladung von $-1,6$. Dies ist ein Zeichen dafür, dass die ausgebildeten Bindungen zum elektronegativeren Partner Bi polarisiert sind.

4.1 $[K_2Zn_{20}Bi_{16}]^{6-}$: Stabilizing a Metalloid Zn_{12} Unit within a Polymetalide Environment

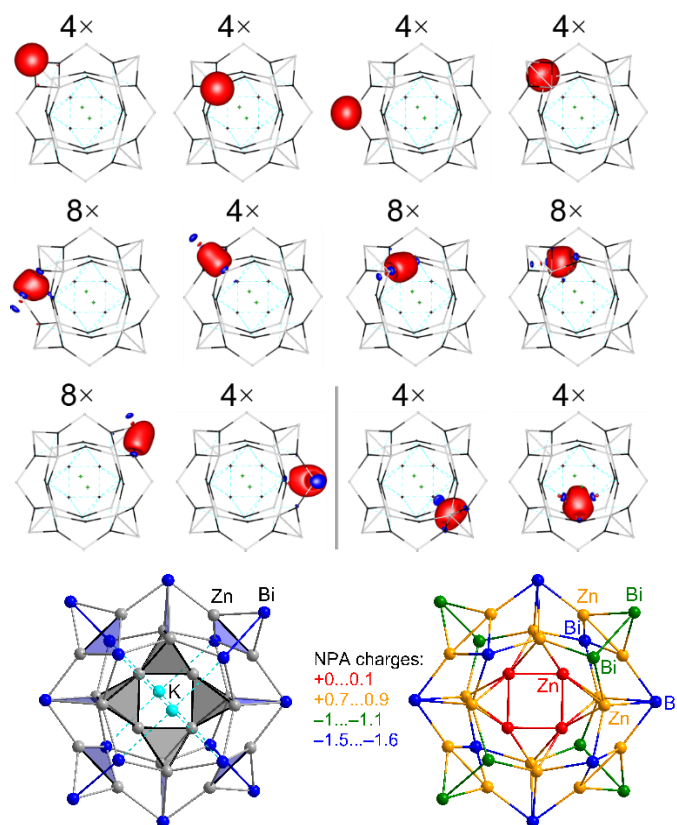


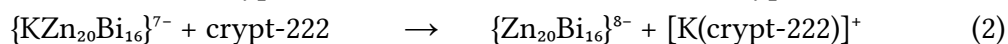
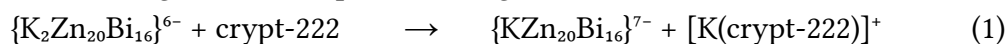
Abbildung 16: Ergebnisse der DFT-Rechnungen an $[K_2Zn_{20}Bi_{16}]^{6-}$. Oben: ausgewählte LMOs, die angegebenen Zahlen entsprechen den äquivalenten LMOs jeweils gezeigten Typs. Unten links: aus Interpretationen der LMOs abgeleitete Bindungssituation in $[K_2Zn_{20}Bi_{16}]^{6-}$: Zwei-Zentrenbindungen sind durch durchgängige Linien, Dreizentren- und Vierzentrenbindungen durch Ebenen bzw. Polyeder illustriert. Unten rechts: Ergebnisse einer natürlichen Populationanalyse: Atome mit einer Ladung innerhalb des angegebenen Bereichs sind in den angegebenen Farben gezeichnet.

Mehrere Eigenschaften heben das Cluster-Anion in $[K(\text{crypt-222})]_6[Bi_{16}Zn_{20}K_2]$ nun von bereits bekannten heterometallischen Clustermolekülen ab. Es ist der erste Cluster mit einer tatsächlich metalloiden (nahe „nullvalenten“) Untereinheit aus Gruppe 12-Metallen. Betrachtet man den Ring mit der Summenformel $\{Zn_8Bi_{16}\}^{14-}$, der diese Einheit umschließt, fällt die Verwandtschaft zum Porphyrin-Makrozyklus $C_{20}N_4H_{14}$ auf. Beide Ringsysteme sind aus 24 Atomen aufgebaut und besitzen eine ähnliche Zahl von s- und p-Valenzelektronen (104 für $\{Zn_8Bi_{16}\}^{8-}$, 110 im Falle von $\{Zn_8Bi_{16}\}^{14-}$ bzw. 114 bei $C_{20}N_4H_{14}$). Jeweils werden aus fünf Atomen ($\{Zn_2Bi_3\}$ bzw. $\{C_4N\}$) bestehende Einheiten durch ein Brückenatom (Bi bzw. C) verknüpft. Allerdings sind die Brückenatome im Falle des Porphyrins durch H-Atome gesättigt, die Bi-Atome hingegen tragen stattdessen eine negative Ladung. Beide Makrozyklen sind in der Lage Metallatome bzw. Ionen zu binden. Unterschiede betreffen die Zahl an Atomen die eingefangen werden können – im Falle des Porphyrins meist nur eins, während $\{Zn_8Bi_{16}\}^{q-}$ gleich 12 Zn-Atome

4.1 $[K_2Zn_{20}Bi_{16}]^{6-}$: Stabilizing a Metalloid Zn_{12} Unit within a Polymetalide Environment

me einschließt. Strukturelle Unterschiede sind hauptsächlich darauf zurückzuführen, dass Bi-Atome eine wenig ausgeprägte Neigung besitzen, Doppelbindungen zu bilden.

Auffallend ist auch, dass die $\{Zn_{20}Bi_{16}\}^{8-}$ -Einheit zwei K^+ -Ionen im Stile eines inversen Sandwichs koordiniert. Dies findet statt, obwohl das Sequestrierungsreagenz crypt-222 im Überschuss in der Reaktionslösung vorliegt. Um diese unerwartete Beobachtung näher zu ergründen, wurde der Energieunterschied einer Austauschreaktionen zwischen $\{K_2Zn_{20}Bi_{16}\}^{6-} + 2 \text{ crypt-222}$ und $\{Zn_{20}Bi_{16}\}^{8-} + 2[K(\text{crypt-222})]^+$ nach den Formeln 1 und 2 berechnet, die zeigen, dass ein solcher Austausch energetisch begünstigt wäre. Dass zwei der K^+ -Kationen unsequestriert vorliegen, lässt sich nur durch den Energiegewinn bei der Kristallisation erklären, da vermutlich erst die durch die Koordination bedingte Reduktion der Anionenladung von 8- auf 6- eine Kristallisation mit 6 (anstelle von 8) Gegenionenkomplexen ermöglicht.



Durch Umsetzung der stark reduzierenden Verbindung $K_5Ga_2Bi_4$ mit $Zn(Ph)_2$ konnte das heterometallische Clusteranion $[K_2Zn_{20}Bi_{16}]^{6-}$ in Form seines $[K(\text{crypt-222})]^+$ -Salzes kristallisiert werden. Mittels Einkristallstrukturanalyse konnte dessen Struktur aufgeklärt werden. Zusätzlich wurden umfangreiche quantenchemische Untersuchungen zur Rationalisierung der vorgefundenen Topologie eingesetzt. Während für andere elektronenreiche *d*-Blockmetalle zahlreiche metalloide Cluster bekannt sind, stellt das vorgestellte Beispiel den ersten metalloiden Cluster der Gruppe 12 dar.

Eigener Anteil

Ansatzpunkt für die Synthese der in dieser Arbeit beschriebenen Verbindung waren die Arbeiten, die unter 4.2 beschrieben wurden. Dort führte erst der Einsatz der Verbindung $K_5Ga_2Bi_4$ zur erfolgreichen Umsetzung, während beim Einsatz von $[K(\text{crypt-222})](GaBi_3)$ -en kein Produkt entsteht. Aus Vorarbeiten aus der Masterarbeit war mir bekannt, dass Umsetzungen $[K(\text{crypt-222})](GaBi_3)$ -en mit den Diphenylen der Gruppe 12 ohne Bildung eines Produkts verlaufen. Im Rahmen meiner Dissertation konnte aber durch Einsatz der stärker reduzierenden Verbindung $K_5Ga_2Bi_4$ eine erfolgreiche Umsetzung durchgeführt werden.

Die erste Synthese der in der Arbeit beschriebenen Verbindung erfolgte durch *Jonathan Link Vasco* im Rahmen eines Vertiefungsprojekts seines Masterstudiums. Er nutzte dazu ein von mir vorgegebenes Syntheseprotokoll, dass sich in ähnlichen Fällen bewährt hatte. Aus seinen Reaktionslösungen kristallisierten schwarze, dünne Stäbchen

4.1 $[K_2Zn_{20}Bi_{16}]^{6-}$: Stabilizing a Metalloid Zn_{12} Unit within a Polymetalide Environment

aus, die ich gemeinsam mit *Bertram Peters* röntgenfluoreszenzspektroskopisch analysierte und daraus einen Vorschlag für das in der Verbindung vorhandene Elementverhältnis ableitete.

Von den Kristallen führte ich anschließend eine Einkristallstrukturanalyse durch. Dabei zeigte sich das Problem, dass die Kristalle nur bis zu kleinen 2θ -Winkeln hohe Streuintensitäten zeigen. Dennoch war ich in der Lage, die Punktlagen der Schweratome zu bestimmen und fand die in der Arbeit beschriebene anionische Einheit sowie die K^+ -Gegenionen. Die kristallographisch bestimmte Summenformel stimmte mit dem Ergebnis aus der μ -RFA-Analyse größtenteils überein, allerdings war der K-Gehalt überbestimmt. Aus diesem Grund schloss ich gemeinsam mit *Michael Hellwig* eine EDX-Analyse an.

Da der strukturelle Aufbau des Anions grundlegende Fragen über die Bindungsmodi in dem Clusteranion weckte, wurden in einer Kooperation mit PD Dr. *Florian Weigend* durch *Patrick Bügel* (beide KIT, Karlsruhe) quantenchemische Untersuchungen an dieser durchgeführt. Mit diesen war es möglich, die Besonderheiten der Bindung in der Verbindung zu verstehen und die bisher erhaltenen Ergebnisse zu verifizieren. Ich stellte eine Charge von Einkristallen der Verbindung her und übergab diese *Felix Walther*, der ein Photoelektronenspektrum davon aufnahm. Gemeinsam mit Prof. Dr. *Jürgen Janek* (beide *Justus-Liebig-Universität*, Gießen) erfolgte die Interpretation der Daten.

Da die Röntgenbeugungsdaten keine zuverlässige kristallographische Beschreibung der Verbindung erlaubte, züchtete ich weitere Einkristalle der Verbindung. Dr. *Sergei Ivlev* unternahm gemeinsam mit *Radostan Riedel* und *Michael Marsch* eine erneute Messung eines Einkristalls. Prof. Dr. *Werner Massa* übernahm die endgültige Verfeinerung der Daten.

[K₂Zn₂₀Bi₁₆]⁶⁻: Stabilizing a Metalloid {Zn₁₂} Unit within a Polymetalide Environment

Armin Eulenstein,^{1, 2} Patrick Bügel,³ Werner Massa,¹ Florian Weigend,^{3*} and Stefanie Dehnen^{1,2*}

¹ Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Str. 4, D-35032 Marburg, Germany.

² Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften (WZMW), Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Str. 6, D-35032 Marburg, Germany.

³ Institute of Nanotechnology, Karlsruhe Institute of Technology, Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, D-76344 Eggenstein Leopoldshafen, Germany.

Abstract

The access to molecules comprising direct Zn–Zn bonds has become very topical in recent years for a variety of reasons. Low-valent organozinc compounds with up to ten tin atoms show remarkable reactivities, and larger Zn–Zn-bonded aggregates that were studied in the gas phase exhibit a very unusual co-existence of insulating and metallic properties. However, as Zn atoms do not show a high tendency to form clusters in condensed phases, synthetic approaches for the generation, and thus investigation, of purely inorganic, metalloid Zn_x units under ambient conditions have been lacking so far. Here, we show that the reaction of a highly reductive solid, K₅Ga₂Bi₄, with ZnPh₂ at room temperature enables the formation of the large heterometallic cluster anion [K₂Zn₂₀Bi₁₆]⁶⁻ (1a). A 24-atom polymetalide ring embeds a metalloid {Zn₁₂} unit, being the largest low-valent substructure of Zn atoms found in an isolated compound. Quantum chemical calculations reveal multicenter bonding and an essentially “zero-valent” situation in this subunit. The heterometallic character of this uncommon class of nanoclusters points at a high potential for nano-heterocatalysis based on these monodisperse, atomically precise metal particles.

Introduction

Most metals in the periodic table of the elements have been known to form metal-metal bonds, with some exceptions that represents a particular challenge to synthetic chemists. The first species with a Mg–Mg bond, for instance was reported in 2007,^[Mg-Mg] and also the synthesis of the first compound comprising a covalent Zn–Zn bond was reported as late as in 2004 for Cp*Zn–ZnCp*.^[ZnZn1] In the meantime, further species of the type RZn–ZnR were added,

including a compound with Ge₉ cages replacing the organic substituents, as well as its triangular Zn(I)/Zn(II) derivative [Cp₃Zn₃]⁺,^[ZnZn2] and to the lower-valent variant Cp*Zn–Zn–ZnCp* including a formal Zn(0) atom.^[ZnZn3] In-depth investigation of such species during the past 15 years indicated extraordinary reactivity and activation properties, which opened up a new branch of reactive metalloid compounds with relatively benign metals.^{[ZnZn4], [ZnZn5], [ZnZn6], [ZnZn7], [ZnZn8], [ZnZn9]} However, metals that do not tend to readily form metal-metal bonds are also unlikely to form larger aggregates, so-called metalloid clusters, under ambient temperatures and pressures – which immediately raises the exciting question, how such “inaccessible” clusters would behave, if an experimental access was actually found.

Gas-phase studies of Zinc clusters that were generated in a magnetron sputter gas aggregation source indicated unusual electronic properties, which reveals the coexistence of insulating and metallic properties.^{[RAF1], [RAF2]} This has been a tremendous inspiration for synthetic groups that yearned for the isolation of Zn_x aggregates with x > 3 in condensed phases. First discrete clusters containing organozinc units with up to 10 Zn atoms, were reported very recently by the Fischer group, in which the Zn_x subunits are protected and kinetically stabilized by organic substituents like alkyl groups or Cp*.^{[RAF3], [RAF4]} Besides this, Zn clusters were only found as guests in Zeolite X^[RAF5] or other porous materials,^[RAF6] and they were identified as subunits in neat intermetallic phases.^{[RAF7], [RAF8]} Hence, clusters with “naked” Zn atoms, which would enable direct access to the Zn sites in reactivity studies, are still lacking. Herein, we report a new approach to molecular Zn clusters via heterometallic cluster synthesis that was developed by systematic investigations of potential elemental combinations in corresponding reactions in solution. Heterometallic and intermetalloid clusters can be viewed as molecular mimics of heterometallic materials.^{[mimic1], [mimic2]} Usually, the number of heteroatomic bonds is maximized in such clusters for a gain of bond energy through heteropolar interactions, but there are a few exceptions to this, such as [Sb₃Au₃Sb₃]^{3–} [Sb₃Au₃Sb₃] or (Ge₄Bi₁₄)^{4–},^[Ge4Bi14] that exhibit a clear segregation of the involved atom types. Notably, both clusters refer to elemental combinations that are virtually immiscible in the solid state. Hence, we aimed at the formation of larger metalloid Zn aggregates by synthesizing intermetalloid clusters with “misfit” elemental combinations.

Only three intermetalloid clusters with Zn and Bi atoms have been reported to date: the binary intermetalloid cluster anion [Zn@Zn₈Bi₄@Bi₇]^{3–},^[Zn9Bi11] and the related ternary species [Zn@Zn₅Tt₃Bi₃@Bi₅]^{4–} (Tt = Sn,^[Zn6Sn3Bi8] Pb^[Zn6Pb3Bi8]). In the first case, the Zn atoms are found in a triangle and two dumbbells in the cluster shell, in the second, they show some segregation, with five Zn atoms forming weak interaction within a five-membered ring. The quoted clusters were obtained by reactions of K₅Bi₄ or [K(crypt-222)]₂(Sn₂Bi₂)·en, respectively, with ZnPh₂; in both cases, population analyses show that the natural charges of the involved atoms are mostly +1 (Zn) and –1 (Bi). We assumed that further aggregation of Zn atoms might be

obtained under conditions that let the reduction of ZnPh_2 proceed further towards the finally metallic Zn. Recent investigations using the binary anion $(\text{GaBi}_3)^{2-}$ (with formal Ga^{2-} as a *pseudo*-group 15 atom besides neutral Bi atoms) indicated a tendency of this anion to release elemental Ga^0 during intermetalloid or heterometallic cluster formation, hence releasing two electrons per formula unit *in situ* that can be used to form metalloid clusters.^{[Bi11], [U@Bi12]} This precursor compound, however, did not prove suitable for reactions with ZnPh_2 , as no change of the reactants was observed. $\text{K}_5\text{Ga}_2\text{Bi}_4$, in contrast, seemed to be reductive enough: with Ga atoms being regarded as Ga^{2-} beside neutral Bi atoms, there is one extra electron present per formula unit.

Results and Discussion

Synthesis and characterization of $[\text{K}(\text{crypt-222})]_6[\text{K}_2\text{Zn}_{20}\text{Bi}_{16}]$ (**1**)

Herein, we thus report our first success of this new approach starting out from the highly reductive ternary solid $\text{K}_5\text{Ga}_2\text{Bi}_4$ ^[K₅Ga₂Bi₄] with ZnPh_2 afford very thin, needle-shaped black crystals of $[\text{K}(\text{crypt-222})]_6[\text{K}_2\text{Ni}_{20}\text{Bi}_{16}]$ (**1**). The intermetalloid cluster in **1**, $[\text{K}_2\text{Ni}_{20}\text{Bi}_{16}]^{6-}$ (**1a**), comprises the largest known homoatomic subunit of Zn atoms, and also the largest known homoatomic subunit of d-block metal atoms in an intermetalloid cluster. Furthermore, **1** represents the largest ligand-free nanocluster of only metal atoms to be obtained from solution, closely followed by $[\text{Rh}_3@\text{Sn}_{24}]^{5-}$.^[Rh3Sn24]

The cluster anion **1a**, shown in **Fig. 1**, possesses an idealized point group symmetry of D_{2d} , which is reduced to C_{2v} in the crystal structure due to slight distortions. The C_2 axis runs through two K^+ cations that are coordinated above and beneath a bimetallic, crown-like $[\text{Zn}_{20}\text{Bi}_{16}]^{8-}$ cluster; besides K1 and K2, the two vertical mirror planes include Bi2-Bi4, Zn5 and Bi5-Bi6, Zn6, respectively. The outer dimensions of the nanocluster **1a** are 12.6 Å (Bi2...Bi2'), 12.5 Å (Bi5...Bi5'), 11.4 Å (Bi1...Bi1'), 6.9 Å (K1...K2). The most intriguing feature within the cluster structure is the assembly of 12 Zn atoms in the cluster center. These atoms are arranged in four corner-sharing tetrahedra that form a nearly undistorted inner Zn_4 square. The tetrahedra are not regular, with a short inner Zn5–Zn6 edge (2.544(3) Å), somewhat longer contacts to the outer edges (2.664(3) – 2.682(3) Å) and an elongated outer Zn3–Zn4 edge (2.812(4) Å). However, the Zn–Zn–Zn angles differ only slightly from ideal values (56.72(9) – 63.48(8)°).

Fig. 1c and **Fig. 1d** illustrate the packing of cations and anionic clusters. The latter are arranged in two types of pillars along the crystallographic *c* axis, with different orientations of the clusters with respect to the (idealized) S_4 axis, and with the clusters shifted by *c*/2 relative to each other. Pillars of the same orientation form a hexagonal primitive packing that is centered by a pillar of the other type.

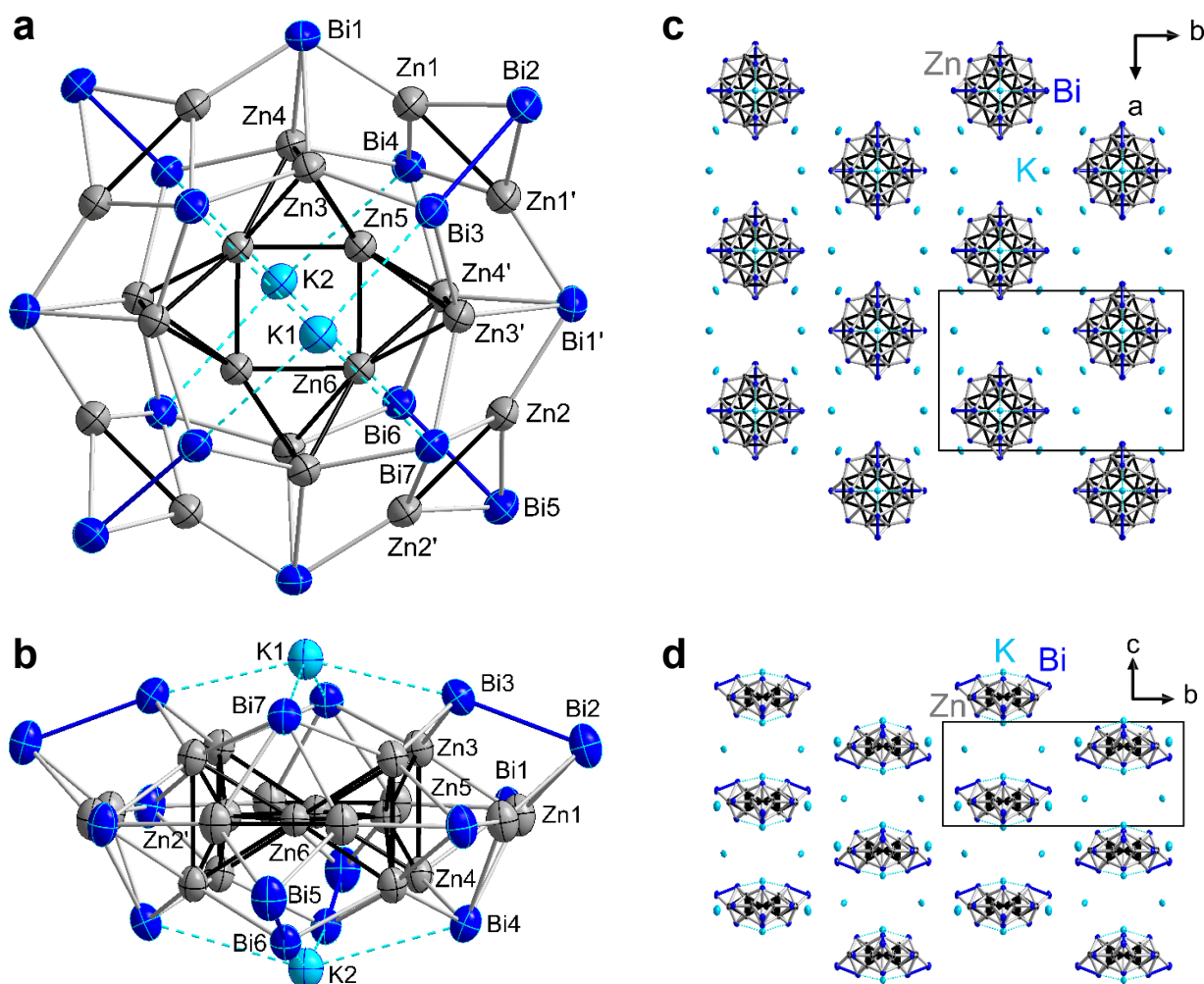


Fig. 1 | Crystal structure of $[\text{K}(\text{crypt-222})]_6[\text{K}_2\text{Zn}_{20}\text{Bi}_{16}]$ (1). **a**, View onto the oblate molecule $[\text{K}_2\text{Zn}_{20}\text{Bi}_{16}]^{6-}$ (1a) possessing idealized D_{2d} symmetry, which is reduced to crystallographic C_{2v} symmetry. **b**, Side view, upon an additional rotation about the C_2 axis running through K1 and K2 (by approximately 45° with regard to the orientation above). Displacement ellipsoids are drawn at 30% probability. Selected distances [Å]: Zn1–Zn1' 2.756(5), Zn2–Zn2' 2.831(5), Zn3–Zn4 2.812(4), Zn5–Zn(3,4) 2.664(3), 2.682(3), Zn6–Zn(3,4) 2.681(3), 2.674(3), Zn5–Zn6 2.544(3); Zn1⋯Zn(3,4) 2.879(4), 2.904(4); Bi1⋯Zn(3,4) 2.893(3), 2.885(2); Bi1–Zn(1,2) 2.683(3), 2.692(3), Bi2–Zn1 2.701(3), Bi5–Zn2 2.699(3), Bi3–Zn3 2.818(2), Bi4–Zn4 2.798(2), Bi7–Zn3 2.809(2), Bi6–Zn4 2.816(2), Bi4–Zn1 2.930(3), Bi7–Zn2 2.921(3); Bi2–Bi3 3.053(2), Bi5–Bi6 3.0414(16); Bi(3,6)⋯K(1,2) 3.528(2) – 3.533(2), Bi(4,7)⋯K(1,2) 3.725(3) – 3.741(3). **c**, View of the packing of $[\text{K}_2\text{Zn}_{20}\text{Bi}_{16}]^{6-}$ anions and K^+ cations along the crystallographic c axis. **d**, View of the packing of anions and cations along the crystallographic b axis. Organic groups (crypt-222 and solvent molecules) are not shown here.

Quantum chemical investigation of the bonding within $[\text{K}_2\text{Zn}_{20}\text{Bi}_{16}]^{6-}$ (**1a**)

For a plausible assignment of bonds in $[\text{K}_2\text{Zn}_{20}\text{Bi}_{16}]^{6-}$, we optimized the structure and calculated^{T1} molecular orbitals at DFT level (TPSS/dhf-TZVP), carried out a Boys localization procedure^{T2} for the 164 valence orbitals and calculated the atomic Mulliken contributions^{T3} to each localized molecular orbital (LMO). The results are illustrated in **Fig. 2**. For each of the LMOs, one representative is shown in **Fig. 2c** (for a full collection, see the Supporting Information).

When neglecting atomic contributions smaller than 20%, this reveals the following picture. 116 LMOs represent one-center contributions: 20×5 LMOs for the Zn(d) orbitals and 16 LMOs A-D representing one lone pair for each of the 16 Bi atoms. 32 LMOs E-H represent Zn–Bi two-electron-two-center bonds (straight lines): 8 Zn–Bi bonds within the upper inner ring (E), another 8 within the lower inner ring (F) and 16 within the outer ring (G,H). All of these bonds are polarized, which is evident from the Mulliken contributions to the LMOs, which amount to 52-66% for Bi and to 22-41% for Zn (for a more refined picture we note that the two-center bonds in the outer ring show contributions from the Zn atoms in the inner rings (typically 10%) and vice versa, in particular LMO H). Among the remaining 16 LMOs, 12 connect the outer ring with the two inner rings: 4 Bi–Bi bonds (I), 4 three-center bonds (K) and four more bonds (J), which also may best be viewed as three-center bonds (the shown representative as well as two of its equivalents binds mainly to the lower inner ring, whereas the fourth binds mainly to the upper inner ring. This is an unphysical break of symmetry from the localization procedure, and a less strict interpretation as three-center bonds appears more reasonable). The inner four Zn atoms are involved exclusively in the finally remaining 4 LMOs (L) representing four-center bonds that connect the unique Zn_{12} unit within **1a**.

A natural population analysis (NPA) performed on the optimized structure of $[\text{K}_2\text{Zn}_{20}\text{Bi}_{16}]^{6-}$ (**Fig. 2b**) yields charges of +0.05 for the inner four Zn atoms and +0.71 for the other eight Zn atoms. The total charge of this unit adds up to +5.9, so it may be viewed as $\{\text{Zn}_{12}\}^{6+}$. An NPA study on $[\text{Zn}_{20}\text{Bi}_{16}]^{8-}$, hence without K^+ ions, yields a total charge of +7.2. For comparison, we also calculated Mulliken charges, which add up to a total charge of the $\{\text{Zn}_{12}\}$ unit of 4.2 with and 0.7 without K^+ ions.

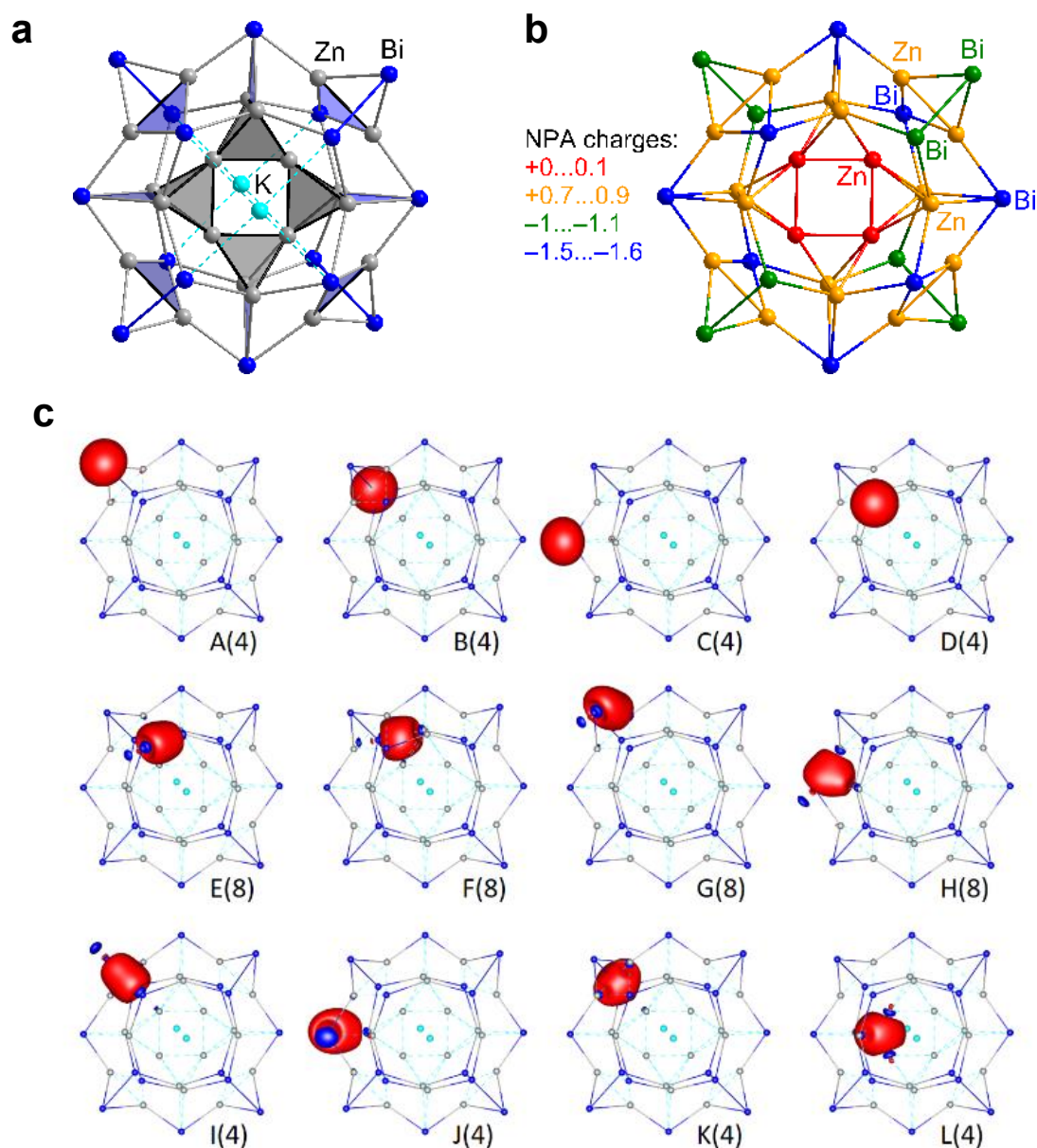


Fig. 2 | Chemical bonding in $[\text{K}_2\text{Zn}_{20}\text{Bi}_{16}]^{6-}$ (1a). **a**, Illustration of the bonding situation from a Boys localization procedure for the valence orbitals followed by calculation of atomic Mulliken contributions to each localized molecular orbital (LMO) and neglecting contributions smaller than 20%. Resulting 2-center bonds are displayed by solid lines, 3-center and 4-center bonds by planes and polyhedrons, respectively. **b**, Results of a natural population analysis performed on 1, with atoms that possess charges of the given ranges drawn in the given colors. **c**, LMOs A-D representing the lone pairs at each of the Bi atoms, LMOs E-J representing Zn–Bi and Bi–Bi 2-center bonds (with H and J showing significant contributions from one further atom) and LMOs K and L representing closed Zn–Zn–Bi 3-center bonds and 4-center bonds within the four Zn_4 subunits forming the central $\{\text{Zn}_{12}\}$ unit. Amplitudes are drawn at 0.05 a.u., the numbers indicate the number of equivalent LMOs of the shown type.

Quantum chemical investigation of the $\{Zn_{12}\}$ unit in $[K_2Zn_{20}Bi_{16}]^{6-}$ (**1a**)

As the numbers that result from population analyses have to be handled with great care, we also inspected the $\{Zn_{12}\}$ cluster as an isolated entity. Assuming closed-shell configurations, the extreme total charges according to population analyses are ± 0 and $+6$, which were considered, as well as $+2$, as a value in between (**Fig. S7**). These calculations show that the structure of the $\{Zn_{12}\}$ moiety persists in an isolated form. However, a second local minimum was found that is less stable for $\{Zn_{12}\}^{\pm 0}$ ($+57$ kJ/mol) and $\{Zn_{12}\}^{2+}$ ($+9$ kJ/mol), but is favorable for $\{Zn_{12}\}^{6+}$ (-138 kJ/mol). Hence, we consider the lower charge entities to be the more reasonable description of the $\{Zn_{12}\}$ unit in **1a**. In fact, an uncharged $\{Zn_{12}\}^{\pm 0}$ yields a nearly identical structure (**Fig. 3**) and very similar NPA charges ($+0.17$ and $+0.67$) as compared to those obtained for the entire cluster. We also note that $\{Zn_{12}\}^{\pm 0}$ converges with a reasonable HOMO-LUMO gap of 1.6 eV, indicating the general stability of this cluster unit. In the polymetallide “tyre” embedding the $\{Zn_{12}\}^{\pm 0}$ unit of **1a**, $\{Zn_8Bi_{16}\}^{8-}$, the partial charges of the Zn atoms are close to $+1$, those of the eight Bi atoms being involved in Bi–Bi bonds are close to -1 , whereas those of the eight remaining Bi atoms are higher (ca. -1.6), again indicating a strong polarization of bonds. In summary, the calculation confirm **1a** as being the first cluster with an essentially metalloid (zero-valent) subunit of group 10 metals known to date. Efforts to experimentally probe the atomic charges by means of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) failed so far owing to the high sensitivity of the very thin crystals, which spontaneously oxidized during sample preparation and thereupon produced XPS signals of Zn^{2+} and Bi^{3+} only. Further studies are underway to first of all increase the crystal size.

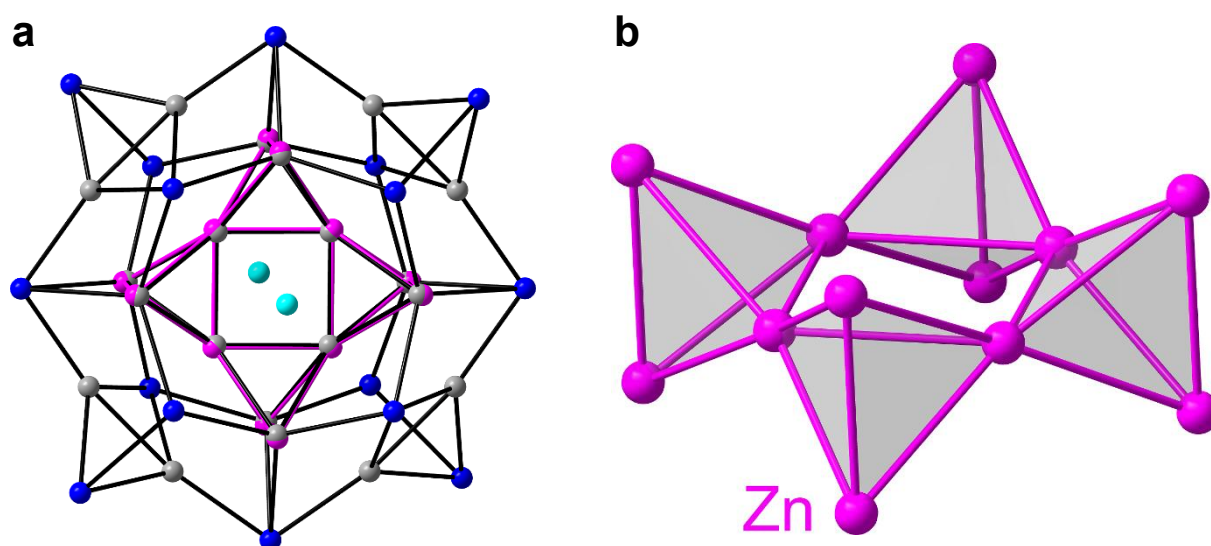


Fig. 3 | Hypothetical $\{Zn_{12}\}$ cluster. **a**, Overlay of the structure of entire cluster anion $[K_2Zn_{20}Bi_{16}]^{6-}$ upon geometry optimization using DFT methods (Zn, grey; Bi, blue; K, turquoise), and the isolated $\{Zn_{12}\}^{\pm 0}$ unit upon geometry optimization using the same methods (Zn, pink). **b**, Calculated structure of the isolated $\{Zn_{12}\}^{\pm 0}$ unit alone.

Porphyrin-related behavior of the macrocyclic $\{\text{Zn}_8\text{Bi}_{16}\}^{q-}$ unit in $[\text{K}_2\text{Zn}_{20}\text{Bi}_{16}]^{6-}$ (**1a**)

Remarkably, the $\{\text{Zn}_8\text{Bi}_{16}\}^{q-}$ unit ($q = 8$, embedding $\{\text{Zn}_{12}\}^{\pm 0}$, or $q = 14$, embedding $\{\text{Zn}_{12}\}^{6+}$) exhibits a certain relationship with the organic macrocycle porphyrin, $\text{C}_{20}\text{N}_4\text{H}_{14}$. Both rings possess 24 ring atoms, and similar number of s and p valence electrons (104 for $\{\text{Zn}_8\text{Bi}_{16}\}^{8-}$ or 110 for $\{\text{Zn}_8\text{Bi}_{16}\}^{14-}$, versus 114 for $\text{C}_{20}\text{N}_4\text{H}_{14}$). In both cases, five-atomic units (Zn_2Bi_3 vs. C_4N) are connected by a one-atom bridge (Bi vs. C), with lone pairs in **1** replacing the H substituents of porphyrin. Both macrocycles are capable of accommodating metal atoms or ions. Of course, owing to the very different nature of the involved elements, the detailed behavior of both macrocycles differs. Very obviously, owing to the larger atomic sizes, the $\{\text{Zn}_8\text{Bi}_{16}\}^{q-}$ “tyre” can accommodate 12 Zn atoms, while porphyrin usually coordinates one single ion only. Furthermore, with Bi2 - Bi7 (and symmetry equivalents) being located above or beneath the plane defined by the other twelve atoms (Bi1, Zn1, Zn2, and symmetry equivalents) the five-atom unit in **1** is not planar. It represents a nearly planar Zn_2Bi_2 diamond that is inclined with respect to the molecules “equator”, with Bi3 and Bi6 (and symmetry equivalents) being further exposed by binding exclusively to Bi2 and Bi5, respectively (and symmetry equivalents). The reason for this exceptional architecture of the $\{\text{Zn}_8\text{Bi}_{16}\}^{q-}$ moiety is found (a) in the covalently bonded Zn1–Zn1' and Zn2–Zn2' pairs and (b) in the way the macrocycle embeds the $\{\text{Zn}_{12}\}$ unit. The latter might be understood as the natural way of how a very flexible, porphyrine-like macrocycle with the respective elemental combination and electron count can structurally respond to this uncommon “guest”. The high flexibility of purely inorganic mimics of porphyrine was recently shown on the example of $[\text{Hg}_8\text{Te}_{16}]^{8-}$.^[Hg8Te16] However, while the latter possesses 120 valence electrons, hence more valence electrons than porphyrin, the electron count in $\{\text{Zn}_8\text{Bi}_{16}\}^{q-}$ is lower than that in the organic macrocycle. The calculation of an isolated $\{\text{Zn}_8\text{Bi}_{16}\}^{18-}$, bearing the same valence electron count as porphyrin, fails as its extremely high charge cannot be reasonably compensated for in the quantum chemical analysis. Notably, the common trick for overcoming a high charge-overload by isovalent replacement with a more electron-rich element is trivial here, as this would lead to a compound with Te atoms instead of Bi – thus a homolog of $[\text{Hg}_8\text{Te}_{16}]^{q-}$, which possesses a porphyrin-type topology for $q = 2 - 8$, or a ternary hybrid of both anions, ending up with the same topology for accordingly high electron counts. We conclude that the porphyrin-related arrangement of atoms observed in **1a** is an electron-poor variant of the 24-atomic macrocycles of $[\text{Hg}_8\text{Te}_{16}]^{8-}$ or porphyrin.

Inverse-sandwich-type coordination behavior of the $\{\text{Zn}_{20}\text{Bi}_{16}\}^{8-}$ polyanion in **1a**

Another point worth mentioning is the fact that the oblate $\{\text{Zn}_{20}\text{Bi}_{16}\}^{8-}$ polyanion in the trimetallic cluster **1a** coordinates two K^+ ions, in an inverse-sandwich-type manner, at Bi \cdots K distances of 3.528(2) or 3.533(2) Å (Bi(3,6) \cdots K) and 3.741(3) or 3.725(3) Å (Bi(4,7) \cdots K). **Fig. 4** illustrates the calculated electrostatic potential with and without coordination of K^+ . The polyanion

$\{\text{Zn}_{16}\text{Bi}_{20}\}^{8-}$ bears a relatively even (negative) electrostatic potential, and the four Bi atoms that are exposed in the inner ring of the cluster (Bi3, Bi4, Bi6, and Bi7) are attractive enough to trap the K^+ cations, which polarize these Bi atoms upon coordination.

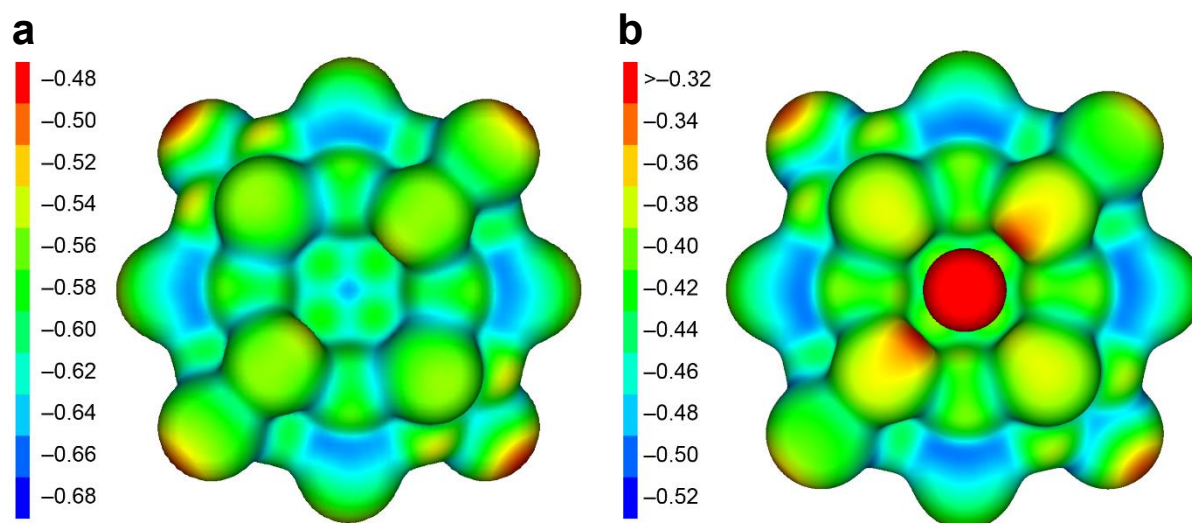
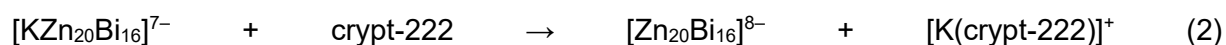


Fig. 3 | Electrostatic potential of the calculated polyanions. **a**, Electrostatic potential of $\{\text{Zn}_{16}\text{Bi}_{20}\}^{8-}$. **b**, Electrostatic potential of $[\text{K}_2\text{Zn}_{16}\text{Bi}_{20}]^{6-}$ (**1a**). Values are given in atomic units (a.u.).

Notably, the K^+ ions prefer this site although an excess of the cation-sequestering agent crypt-222 was present during the formation and crystallization of the title compound. Calculated energies of exchange reaction with crypt-222 or 18-crown-6 (18c6), according to equations (1)/(2) and (3)/(4), clearly indicate that the cluster would lose its K^+ cations to the cation sequestering agents, if considered as an isolated cluster species (in kJ/mol): -182 [eq. (1)], -122 [eq. (2)], -126 [eq. (3)], -66 [eq. (4)].



The same holds for many other cations that were tested this way, also with Sb or As atoms replacing Bi atoms in **1a** (see Supporting Information). However, in the crystalline state, the two K^+ cations remain coordinated – most probably to reduce the overall charge and allow for the formation of single-crystals along with six (instead of eight) $[\text{K}(\text{crypt-222})]^+$ counterion complexes.

In conclusion, we reported on the heterometallic cluster anion $[\text{K}_2\text{Zn}_{20}\text{Bi}_{16}]^{6-}$ (**1a**), comprising the largest known homoatomic subunit of Zn atoms. Within its inner $\{\text{Zn}_{12}\}$ unit, **1a** features the

first really metalloid (“zero-valent”) zinc cluster, as shown by quantum chemical investigations. In striking contrast to the large number of metalloid clusters of other electron-rich d-block metals like the coinage metals Ag and Au, only a few low-valent organozinc clusters were reported to date, and **1a** is the first example of a purely inorganic metalloid group 12 cluster within an isolable compound in condensed phase. No low-valent clustering has been reported to date for Cd or Hg, which again sets the cluster **1a** apart from all known compounds involving such elements.

Methods

General synthesis details. All manipulations and reactions were performed under dry Ar atmosphere using standard Schlenk or glovebox techniques. Elements were used as received: K lumps, Acros Organics, 98%; Ga pellets, Alfa Aesar, 99,9999% (metals basis); Bi powder, ChemPur Karlsruhe, 99%. Diphenyl zinc was prepared according to a modified literature procedure.^[ZnPh₂] Ethane-1,2-diamine (en) and N,N-dimethylformamide (DMF) (Aldrich, 99.8%) were distilled from CaH₂ and stored over 3 Å molecular sieves. Toluene (Acros Organics, 99%) was distilled from sodium-potassium alloy and stored over 4 Å molecular sieves. Crypt-222^[2] (Merck) was dried under vacuum overnight. K₅Ga₂Bi₄ was prepared by stoichiometric fusion of the elements at 900°C for 48 hours in a niobium tube, sealed within an evacuated silica ampule and was used after grinding.

Synthesis of [K(crypt-222)]₆[K₂Zn₂₀Bi₁₆] (1**).** K₅Ga₂Bi₄ (180 mg, 154 μmol), crypt-222 (280 mg, 744 μmol) and [Zn(Ph)₂] (30 mg, 137 μmol) were combined in a Schlenk tube and dissolved in 4.5 ml of en. After stirring for 2 h, the intense green solution was filtered through densely packed glass wool. The solution was stored at room temperature for one night and layered with 5 mL toluene the next day. Crystals of **1** suitable for SC-XRD had formed on the wall of the tube after approximately 10 days.

Single crystal X-ray diffraction. The data for the X-ray structural analyses were collected at T = 100(2) K with Cu-K_α-radiation (λ = 0.71073 Å) on an area detector system Stoe StadiVari. The structure was solved by direct methods (SHELXT from SHELXL-2018/3).^[SHELXT] The refinement was done by full-matrix-least-squares methods against F² with the program SHELXL.^[SHELXL] The crystal data and experimental parameters of the structure determination are collected in Table S1.

Energy dispersive X-ray (XRF) spectroscopy. The EDX analysis on **1** was performed using the EDX device Bruker XFlash 5010 attached to a JEOL JIB-4601F SEM (implemented in a SEM/focused ion beam dual beam system) operating at 15kV. Data acquisition was performed with at least 100 s accumulation time. For the analyses, multiple single crystals were tested (Fig. S1, Fig. S2, Table S2) and the data verified by measurements on multiple single crystals.

Electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS). ESI mass spectra were recorded with a Thermo Fischer Scientific Finnigan LTQ-FT spectrometer in the negative ion mode. All samples were prepared inside of a glovebox, where they were dissolved in anhydrous DMF and filtered through Teflon syringe filters with a pore size of 0.45 μm . The solutions were injected into the spectrometer with gastight 250 μL Hamilton syringes by syringe pump infusion. All capillaries within the system were washed with dry DMF for 30 minutes before and at least 10 minutes in between measurements to avoid decomposition reactions and consequent clogging.

Quantum chemical calculations. Structure parameters were optimized with the functional TPSS^{T4} using basis sets of type dhf-TZVP^{T5} together with corresponding effective core potentials^{T6} and Coulomb fitting basis sets.^{T7} The negative charge was compensated with the conductor-like screening model^{T8} employed with default parameters, except for the cavity radius of Zn. This was set to 2.223 Å, the default value for both neighboring elements Cu and Ga, as well as for K.

References

- [ZnZn1]: Resa, I., Carmona, E., Gutierrez-Puebla, E. & Monge, A. Decamethyldizincocene, a stable compound of Zn(I) with a Zn-Zn bond. *Science* 305, 1136-1138 (2004).
- [ZnZn2]: Freitag, K., Gemel, C., Jerabek, P., Oppel, I. M., Seidel, R. W., Frenking, G., Banh, H., Dilchert, K. & Fischer, R. A. The σ -Aromatic Clusters $[\text{Zn}_3]^+$ and $[\text{Zn}_2\text{Cu}]$: Embryonic Brass. *Angew. Chem. Int. Ed.* 54, 4370-4374 (2015).
- [ZnZn3]: Hicks, J., Underhill, E. J., Kefalidis, C. E., Maron, L. & Jones, C. A Mixed-Valence Tri-Zinc Complex, $[\text{LZnZnZnL}]$ (L=Bulky Amide), Bearing a Linear Chain of Two-Coordinate Zinc Atoms. *Angew. Chem. Int. Ed.* 54, 10000-10004 (2015).
- [ZnZn4]: Echeverría, J., Falceto, A. & Alvarez, S. Zinc–Zinc Double Bonds: A Theoretical Study. *Angew. Chem. Int. Ed.* 56, 10151–10155 (2017).
- [ZnZn5]: Schuchmann, D. , Westphal, U. , Schulz, S. , Flörke, U. , Bläser, D. & Boese, R. The Reaction of Dizincocene with Preservation of the Zn–Zn Bond. *Angew. Chem. Int. Ed.* 48, 807-810 (2009).
- [ZnZn6]: Li, T., Schulz, S. & Roesky, P. W. Synthesis, reactivity and applications of zinc–zinc bonded complexes. *Chem. Soc. Rev.* 41, 3759-3771 (2012).
- [ZnZn7]: Mayer, K., Jantke, L.-A., Schulz, S. & Fässler, T. F. Retention of the Zn–Zn bond in $[\text{Ge}_9\text{Zn}–\text{ZnGe}_9]^{6-}$ and Formation of $[(\text{Ge}_9\text{Zn})–(\text{Ge}_9)–(\text{ZnGe}_9)]^{8-}$ and Polymeric $^{1}_{\infty}[-(\text{Ge}_9\text{Zn})^{2-}]_1$. *Angew. Chem. Int. Ed.* 56, 2350-2355 (2017).

- [ZnZn8]: Parkin, G. Zinc-Zinc Bonds: A New Frontier. *Science*, 305, 1117-1118 (2004).
- [ZnZn9]: Pichon, A. Zinc on the line. *Nat. Chem.* 7, 614-615 (2015).
- [RAF1]: Aguado, A. , Vega, A. , Lebon, A. & von Issendorff, B. Insulating or Metallic: Coexistence of Different Electronic Phases in Zinc Clusters. *Angew. Chem. Int. Ed.* 54, 2111-2115 (2015).
- [RAF2]: Vaida, M. E., Marsh, B. M., Leone, S. R. Nonmetal to Metal Transition and Ultrafast Charge Carrier Dynamics of Zn Clusters on p-Si(100) by fs-XUV Photoemission Spectroscopy. *Nano Lett.* 18, 4107-4114 (2018).
- [RAF3]: Cadenbach, T., Bollermann, T., Gemel, C., Tombul, M., Fernandez, I., von Hopffgarten, M., Frenking, G. & Fischer, R. A. Molecular Alloys, Linking Organometallics with Intermetallic Hume–Rothery Phases: The Highly Coordinated Transition Metal Compounds $[M(ZnR)_n]$ ($n \geq 8$) Containing Organo–Zinc Ligands. *J. Am. Chem. Soc.* 131, 16063-16077 (2009).
- [RAF4]: Banh, H., Dilchert, K., Schulz, C., Gemel, C., Seidel, R. W., Gautier, R., Kahlal, S., Saillard, J.-Y. & Fischer, R. A. Atom-Precise Organometallic Zinc Clusters. *Angew. Chem. Int. Ed.* 55, 3285-3289 (2016).
- [RAF5]: Zhen, S., Bae, D. & Seff, K. Zn^+ Cations, Probable Tl_4Zn_{12} and Tl_6 Clusters, and Zeolite Desilication (Less Likely Dealumination): Crystallographic Study of the Incomplete Reaction of Zn Vapor with Tl^+ -Exchanged Zeolite X. *J. Phys. Chem. B* 104, 515-525 (2000).
- [RAF6]: Cui, P., Hu, H.-S., Zhao, B., Miller, J. T., Cheng, P. & J. Li, A multicentre-bonded $[Zn^I]_8$ cluster with cubic aromaticity *Nat. Commun.* 6, 6331 (2015).
- [RAF7]: Häußermann, U., Viklund, P., Svensson, C., Eriksson, S., Berastegui, P. & Lidin, S. The Hume–Rothery Compound $Mn_8Ga_{27.4}Zn_{13.6}$: Separated Zn_{13} -Clusters Interspersed in a Primitive Cubic Host Lattice. *Angew. Chem. Int. Ed.* 38, 488-492 (1999).
- [RAF8]: Viklund, P., Svensson, C., Hull, S., Simak, S. I., Berastegui, P. & Häußermann, U. From $V_8Ga_{36.9}Zn_{4.1}$ and $Cr_8Ga_{29.8}Zn_{11.2}$ to $Mn_8Ga_{27.4}Zn_{13.6}$: A Remarkable Onset of Zn-Cluster Formation in an Intermetallic Framework. *Chem. Eur. J.*, 7, 5143-5152 (2001).
- [mimic1]: Ganesamoorthy, C., Weßing, J., Kroll, C., Seidel, R. W., Gemel, C. & Fischer, R. A. The Intermetalloid Cluster $[(Cp^*AlCu)_6H_4]$, Embedding a Cu_6 Core Inside an Octahedral Al_6 Shell: Molecular Models of Hume–Rothery Nanophases. *Angew. Chem. Int. Ed.* 53, 7943-7947 (2014).

[mimic2]: Korber, N. The Shape of Germanium Clusters To Come. *Angew. Chem. Int. Ed.* 48, 3216-3217 (2009).

[Sb₃Au₃Sb₃]: Pan, F.-X., Li, L.-J., Wang, Y.-J., Guo, J.-C., Zhai, H.-J., Xu, L. & Sun, Z.-M. An All-Metal Aromatic Sandwich Complex [Sb₃Au₃Sb₃]³⁻. *J. Am. Chem. Soc.* 137, 10954-10957 (2015).

[Ge₄Bi₁₄]: Wilson, R. J., Dehnen, S. (Ge₄Bi₁₄)⁴⁻: A Case of “Element Segregation” on the Molecular Level. *Angew. Chem. Int. Ed.* 56, 3098–3102 (2017).

[Zn₉Bi₁₁]: Goicoechea, J. M. and Sevov, S. C. [Zn₉Bi₁₁]⁵⁻: A Ligand-Free Intermetalloid Cluster. *Angew. Chem. Int. Ed.* 45, 5147-5150 (2006).

[Zn₆Sn₃Bi₈]: Lips, F. & Dehnen, S. [Zn₆Sn₃Bi₈]⁴⁻: Expanding the Intermetalloid Zintl Anion Concept to Ternary Systems. *Angew. Chem. Int. Ed.* 48, 6435-6438 (2009).

[Zn₆Pb₃Bi₈]: Ababei, R., Heine, J., Hołyńska, M., Thiele, G., Weinert, B., Xie, X., Weigend, F. & Dehnen, S. Making practical use of the *pseudo*-element concept: an efficient way to ternary intermetalloid clusters by an isoelectronic Pb⁻–Bi combination. *Chem. Commun.* 48, 11295–11297 (2012).

[Bi₁₁]: Weinert, B., Eulenstein, A. R., Ababei, R. & Dehnen, S. Formation of [Bi₁₁]³⁻, A Homoatomic, Polycyclic Bismuth Polyanion, by Pyridine-Assisted Decomposition of [GaBi₃]²⁻. *Angew. Chem. Int. Ed.* 53, 4704-4708 (2014).

[U@Bi₁₂]: Lichtenberger, N., Wilson, R. J., Eulenstein, A. R., Massa, W., Clérac, R., Weigend, F. & Dehnen, S. Main Group Metal–Actinide Magnetic Coupling and Structural Response Upon U⁴⁺ Inclusion Into Bi, Tl/Bi, or Pb/Bi Cages. *J. Am. Chem. Soc.* 138, 9033-9036 (2016).

[K₅Ga₂Bi₄]: Xu, L. & Sevov, S. C. Heteroatomic Deltahedral Clusters of Main-Group Elements: Synthesis and Structure of the Zintl Ions [In₄Bi₅]³⁻, [InBi₃]²⁻, and [GaBi₃]²⁻. *Inorg. Chem.* 39, 5383-5389 (2000).

[Rh₃Sn₂₄]: Liu, C., Jin, X., Li, L.-J., Xu, J., McGrady, J. E., & Sun, Z.-M. Synthesis and structure of a family of rhodium polystannide clusters [Rh@Sn₁₀]³⁻, [Rh@Sn₁₂]³⁻, [Rh₂@Sn₁₇]⁶⁻ and the first triply-fused stannide, [Rh₃@Sn₂₄]⁵⁻. *Chem. Sci.* 10, 4394-4401, (2019).

[Hg₈Te₁₆]: Donsbach, C., Reiter, K., Sundholm, D., Weigend, F. & S. Dehnen, [Hg₄Te₈(Te₂)₄]⁸⁻: A Heavy Metal Porphyrinoid Embedded in a Lamellar Structure. *Angew. Chem. Int. Ed.* 57, 8770-8774 (2018).

- [ZnPh₂]: Kojima, K., Kimura, M., Ueda, S., Tamaru, Y. Nickel-catalyzed multi-component connection reaction of isoprene, aldimines (lactamines), and diphenylzinc. *Tetrahedron* 62, 7512-7520 (2006).
- [SHELXT]: Sheldrick, G. M. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found Adv.* 71, 3-8 (2015).
- [SHELXL]: Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* 71, 3-8 (2015).
- [MgMg]: Green, S. P.; Jones, C. & Stasch, A. Stable Magnesium(I) Compounds with Mg-Mg Bonds. *Science* 318, 1754-1757 (2007).
- [squeeze]: Spek, A. L. PLATON SQUEEZE: a tool for the calculation of the disordered solvent contribution to the calculated structure factors. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* 71, 9-18 (2015).
- [T1]: TURBOMOLE 7.3, TURBOMOLE GmbH 2018. TURBOMOLE is a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH since 2007.
- [T2]: a) Boys, S. F. Construction of Some Molecular Orbitals to Be Approximately Invariant for Changes from One Molecule to Another. *Rev. Mod. Phys.* 32, 296-299 (1960).
(b) Foster, J. M. & Boys, S. F. Canonical Configurational Interaction Procedure. *Rev. Mod. Phys.* 32, 300-302 (1960).
- [T3]: Mulliken, R. S. Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. I. *J. Chem. Phys.* 23, 1833-1840 (1955).
- [T4]: Tao, J.; Perdew, J. P.; Staroverov, V. N. & Scuseria, G. E. Climbing the density functional ladder: nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids. *Phys. Rev. Lett.* 91, 146401 (2003).
- [T5]: Weigend, F. & Baldes, A. Stracted basis sets for one- and two-component Dirac-Fock effective core potentialsegmented con. *J. Chem. Phys.* 133, 174102 (2010).
- [T6]: Küchle, W.; Dolg, M.; Stoll, H. & H. Preuss, Ab initio pseudopotentials for Hg through Rn: I. Parameter sets and atomic calculations. *Mol. Phys.* 74, 1245-1263, (1991).
- [T7]: Weigend, F. Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8, 1057-1065 (2006).
- [T8]: Klamt, A. & Schüürmann, G. COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 799-805, (1993).

Acknowledgements

The authors thank the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) for financial support within the framework of GRK 1782. We thank J. L. Vasco and M. Pyschik for help with the synthesis, S. Ivlev, M. Marsch and R. Riedel for help with the diffraction experiments, and M.

Hellwig for measuring EDX spectra of **1**. We are grateful to Prof. Jürgen Janek for kindly enabling access to the XPS facility and Felix Walther for measuring corresponding spectra.

Author contributions

A. R. E. conceived and performed the synthetic experiments, collected single-crystal X-ray crystallographic data, solved and refined the structure for the first time, performed ESI mass spectrometry, and prepared samples for further analyses. W.M. performed sophisticated structure solution and refinement of different data sets, and finalized the structure analysis. P.B. and F.We. carried out and documented the quantum chemical investigations. F.Wa. and J.J. measured and analyzed X-ray photoelectron spectra of the compound. S. D. supervised the work. All authors co-wrote the paper.

Additional information

The authors declare no competing financial interests. Supplementary information and chemical compound information accompany this paper at www.nature.com/naturechemistry. Reprints and permission information is available online at <http://npg.nature.com/reprintsandpermissions/>. Correspondence and requests for materials should be addressed to S.D.

4.2 [Th@Bi₁₂]⁴⁻: How 5f Orbitals Control Intermetalloid Cluster Formation

Zitat: A. R. Eulenstein, N. Lichtenberger, R. J. Wilson, S. Rudel, F. Kraus, R. Clérac, F. Weigend, S. Dehnen, *vorbereitetes Manuskript*.

Abstract

First intermetalloid clusters comprising thorium were prepared to study the thorium-main group metal interaction, and to learn more about potential oxidation states of actinoid atoms in a main group metal environment. The precursor complex [ThCp₃Cl] (**1**) was prepared and reacted with [K(222-crypt)]⁺ salts of binary Zintl anions (TlBi₃)²⁻, (Pb₂Bi₂)²⁻, and (GaBi₃)²⁻. While the two first afforded [K(222-crypt)]⁺ salts of ternary intermetalloid clusters [Th@Tl₂Bi₁₁]³⁻ (**2A**) and [Th@Pb₄Bi₉]³⁻ (**3A**), the use of third anion failed to form any detectable cluster compound. However, moving on to a more reductive main group metal precursor, namely the solid “K₅Ga₂Bi₄”, containing not only “Bi⁰”, as in (GaBi₃)²⁻, but formally one “Bi⁻” per formula unit, allowed the isolation of [K(crypt-222)]₄[Th@Bi₁₂]·2en (**4**), comprising [Th@Bi₁₂]⁴⁻ (**4A**), according to X-ray diffraction analysis. The electronic situation of this uncommon intermetalloid cluster anion was studied by magnetic measurements (SQUID), and quantum chemical studies employing density functional theory (DFT) methods. The results indicate that the oxidation state of the thorium atom in this cluster is more likely to be Th⁴⁺, indicating that a highly reduced {Bi₁₂}⁸⁻ cluster shell must be present to accommodate for the number of cations, hence explaining the imperative necessity of a more reductive main group precursor for its formation.

Zusammenfassung

Nachdem im Jahr 2016 unter meiner Mitwirkung die ersten Verbindungen mit Actinoid-zentrierten intermetalloiden Clustern mit U dargestellt worden waren (Kapitel 3.1), stellte sich die Frage der Übertragbarkeit auf andere Actinoide (An). In diesem Manuskript wird über die Synthese und Charakterisierung der ersten Th-zentrierten intermetalloiden Cluster [Th@Bi₁₂]⁴⁻, [Th@Tl₂Bi₁₁]³⁻ und [Th@Pb₄Bi₉]³⁻ berichtet. Analog zu dem Vorgehen bei der Synthese der entsprechenden U-zentrierten Verbindungen

4.2 $[\text{Th}@\text{Bi}_{12}]^{4-}$: How 5f Orbitals Control Intermetalloid Cluster Formation

wurden diese durch Umsetzungen binärer *Zintl*-Anionen $(\text{EE}'\text{Bi}_2)^{2-}$ ($\text{E} = \text{Tl}$, $\text{E}' = \text{Bi}$; $\text{E} = \text{E}' = \text{Pb}$) mit $[\text{Th}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3\text{Cl}]$ erhalten. In einem Einzelfall ($\text{E} = \text{Ga}$) war dieses Vorgehen nicht erfolgreich, durch Einsatz von $\text{K}_5\text{Ga}_2\text{Bi}_4$ anstatt von $(\text{GaBi}_3)^{2-}$ als Reaktionspartner konnte jedoch ein Produkt erhalten werden. Die so hergestellten Verbindungen wurden mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht. Nach Bestimmung der Strukturen der Clusteranionen wurden Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie (ESI-MS), Micro-Röntgenfluoreszenzanalyse (μ -RFA), magnetische Suszeptibilitätsmessungen, Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und quantenchemische Studien (DFT) zur weiteren Charakterisierung angewandt.

In dem in Kapitel 3.1 beschriebenen $[\text{U}@\text{Bi}_{12}]^{3-}$ -Cluster konnten deutliche Hinweise auf einen über +III hinausgehenden Oxidationszustand der U-Atome gefunden werden. Zudem wurde die Wechselwirkung eines Valenzelektrons aus der *f*-Schale des U-Atoms mit dem umgebenden Polybismutid-Liganden nachgewiesen. Im Gegensatz zu U ist Th hinsichtlich der Anzahl angenommener Oxidationszustände stärker eingeschränkt. Aufgrund seiner Stellung im Periodensystem erreicht Th bei Abgabe aller Valenzelektronen die Oktettkonfiguration und tritt daher meist in der entsprechenden Oxidationsstufe +IV auf. Es wurde daher eine Th(IV)-Verbindung $[\text{ThCp}^*_3\text{Cl}]$ hergestellt und die Reaktivität gegenüber $[\text{K}(\text{crypt-222})](\text{GaBi}_3)$ -en getestet. In Analogie zum Cluster $[\text{U}@\text{Bi}_{12}]^{3-}$ wurden folgende Überlegungen bezüglich eines möglichen Produkts angestellt. Die Bildung des Derivats $[\text{Th}^{3+}@\text{Bi}_{12}^{6-}]^{3-}$ war nicht erwartet, da eine Reduktion des eingesetzten Th^{4+} zu Th^{3+} unwahrscheinlich ist. Ebenso erwarteten wir nicht, dass sich die Bildung einer paramagnetischen, formell radikalischen $\{\text{Bi}_{12}^{7-}\}$ -Schale wiederholt, wie es bei $[\text{Th}^{4+}@\text{Bi}_{12}^{7-\bullet}]^{3-}$ der Fall wäre. Tatsächlich konnte aus den Reaktionen kein charakterisierbares Produkt isoliert werden.

Daraufhin wurde schon zuvor erfolgreich umgesetzte Verbindung $\text{K}_5\text{Ga}_2\text{Bi}_4$ eingesetzt, deren Formeleinheit im Vergleich zu $(\text{GaBi}_3)^{2-}$ je zwei Ga-Atome ein Elektron mehr für Reaktionen zur Verfügung stellt. Das Reaktionsprodukt $[\text{K}(\text{crypt-222})]_4[\text{Th}@\text{Bi}_{12}]\cdot\text{tol}\cdot 2\text{en}$ mit dem $[\text{Th}@\text{Bi}_{12}]^{4-}$ -Anion konnte aus diesen Umsetzungen isoliert werden (Abbildung 17). Der Cluster nimmt dieselbe Struktur an wie das 2016 veröffentlichte $[\text{U}@\text{Bi}_{12}]^{3-}$ -Ion, in dem drei $\{\text{Bi}_4\}$ -Ringe an gegenüberliegenden Ecken miteinander verbunden einen Doughnut-förmigen $\{\text{Bi}_{12}\}$ -Ring bilden, der das Actinoidatom in dessen Mitte umschließt. Im Fall von $[\text{U}@\text{Bi}_{12}]^{3-}$ konnten zwei unterschiedliche Bi-Bi-Bindungen ausgemacht werden. Längere, $\text{Bi}_\text{A}-\text{Bi}_\text{A}$ -Bindungen zwischen den Ringen und kürzere $\text{Bi}_\text{A}-\text{Bi}_\text{B}$ -Bindungen innerhalb der $\{\text{Bi}_4\}$ -Ringe. Dasselbe Bindungsverhalten tritt im Falle des $[\text{Th}@\text{Bi}_{12}]^{4-}$ -Clusters auf und grenzt die Actinoid-zentrierten Cluster klar von den verwandten Lanthanoid-zentrierten Vertretern $[\text{Ln}@\text{Sb}]_{12}^{3-}$ mit nahezu planaren $\{\text{Sb}_4\}$ -Ringen ab.

4.2 $[\text{Th}@\text{Bi}_{12}]^{4-}$: How 5f Orbitals Control Intermetalloid Cluster Formation

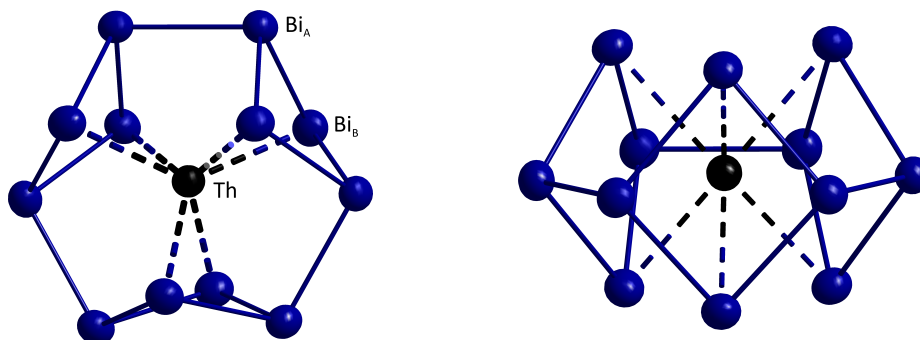


Abbildung 17: Aufsicht (links) bzw. Frontalansicht (rechts) der molekularen Struktur von $[\text{Th}@\text{Bi}_{12}]^{4-}$.

Die vorgefundene Clusterladung von 4⁻ lässt sich durch Zuschreibung der Ladungen $[\text{Th}^{4+}@\text{Bi}_{12}^{8-}]^{4-}$ erklären, wobei eine außergewöhnlich stark negativ geladene Polybismutid-Schale im Cluster besteht, das Th-Atom aber dessen präferierte Oxidationsstufe (+IV) einnimmt. Um die vorgeschlagene Ladungsverteilung zu überprüfen wurden weitere Untersuchungen an Kristallen der Verbindung vorgenommen.

Quantenchemische Untersuchungen zeigen eindeutig, dass erneut 5f-Orbitale an dem Bindungsgeschehen beteiligt sind, was den Unterschied zu den Lanthanoid-zentrierten Clustern erklärt. Die Verteilung der Elektronen auf eher Bi- oder eher An-artige orbitale in den Actinoid-zentrierten Clustern ist der Präferenz für bestimmte Oxidationszustände der An-Atome und der Neigung zur Ausbildung diamagnetischer Hauptgruppenmetall-Polyanionen zuzuschreiben. Durch magnetische Messungen konnte die diamagnetische Natur des Stoffes verifiziert werden. Es besteht also kein Grund zur Annahme einer paramagnetischen (bspw. radikalischen) Komponente der Verbindung. Dass die Zuschreibung $[\text{Th}^{4+}@\text{Bi}_{12}^{8-}]^{4-}$ am ehesten die tatsächliche Situation widerspiegelt konnte durch umfangreiche quantenchemische Studien bewiesen werden.

Um zu ergründen, ob die Reaktivität binärer *Zintl*-Edukte gegenüber $[\text{ThCp}^{\#}_3\text{Cl}]$ für andere Elementkombinationen stärker vorhersagbar gestaltet wurden weitere Versuche durchgeführt. Die binären Anionen $(\text{Pb}_2\text{Bi}_2)^{2-}$ bzw. $(\text{TlBi}_3)^{2-}$ reagierten mit $[\text{UCp}^{\#}_3]$ zu Verbindungen, die Cluster mit dem bekannten Schalenaufbau mit 13 Atomen aufweisen (vgl. Kapitel 1.6.4 und 3.1). Vergleichbare Cluster waren auch bei Reaktionen mit $[\text{ThCp}^{\#}_3\text{Cl}]$ erwartet. Tatsächlich entstehen Verbindungen mit den Clustern $[\text{Th}@\text{Pb}_4\text{Bi}_9]^{3-}$ bzw. $[\text{Th}@\text{Tl}_2\text{Bi}_{11}]^{3-}$ ohne eine Verzerrung von der erwarteten Struktur. Interessanterweise tritt das in 3.1 beschriebene Cluster mit 14 Atomen in der Clusterhülle $[\text{U}@\text{Pb}_7\text{Bi}_7]^{3-}$ nicht als Th-Derivat auf.

Eigener Anteil

Die Überlegung, anstatt des zuvor verwendeten U-Komplexes auch Komplexe anderer Actinoide zu verwenden entwickelten Dr. *Robert Wilson*, Dr. *Niels Lichtenberger* und ich gemeinsam. Von *Stefan Rudel* erhielten wir ThCl_4 , das Dr. *Niels Lichtenberger* zum Komplex $[\text{ThCp}^*_3\text{Cl}]$ umsetzte. Er überließ mir eine Charge davon und ich setzte dies in Reaktionen mit $[\text{K}(\text{crypt-222})](\text{GaBi}_3)$ -en und $\text{K}_5\text{Ga}_2\text{Bi}_4$ um. Aus diesen Versuchen erhielt ich Kristalle der in dem Artikel beschriebenen Verbindung $[\text{K}(\text{crypt-222})]_4[\text{Th}@\text{Bi}_{12}]\cdot\text{tol}\cdot 2\text{en}$. Gemeinsam mit Dr. *Niels Lichtenberger* führte ich daran eine Einkristallstrukturanalyse durch. Massenspektrometrische Untersuchungen unternahm ich gemeinsam mit *Jan Bamberger*, röntgenfluoreszenzspektroskopische Messungen an von mir vorbereiteten Einkristallen der Verbindung gemeinsam mit *Bertram Peters*.

Da die von mir vorgeschlagenen Ladungsverhältnisse der Verbindung Fragen aufwarf, wurde weitere Analytik durchgeführt. Von mir hergestellte Proben wurden durch Dr. *Rodolphe Clérac* auf ihre magnetischen Eigenschaften hin untersucht. Auf Dr. *Robert Wilsons* Idee hin, die Oxidationsstufen mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie zu bestimmen, wurde eine ebenfalls von mir präparierte Probe zur Gruppe um Prof. Dr. *Jürgen Janek* geschickt. Sein Mitarbeiter *Felix Walther* übernahm die Messung dieser, Prof. Dr. *Jürgen Janek* und er interpretierten die Messergebnisse gemeinsam, wobei aber nach jetzigem Stand keine abschließende Aussage aus den Messungen zu treffen ist. PD Dr. *Florian Weigend* führte quantenchemische Rechnungen durch, die wir gemeinsam mit Prof. Dr. *Stefanie Dehnen* interpretierten.

Ein erstes Manuskript entstand durch enge Zusammenarbeit von Prof. Dr. *Stefanie Dehnen*, PD Dr. *Florian Weigend*, Dr. *Niels Lichtenberger* und mir. Grundlage jeder weiteren Diskussion war die Beschreibung des durch mich gefundenen $[\text{Th}@\text{Bi}_{12}]^{4-}$ -Clusters, der den Fokus der Arbeit bildete. Die Beiträge der Ergebnisse von Dr. *Niels Lichtenberger* und Dr. *Robert Wilson*, sowie die ausführliche Interpretation der Röntgenphotoelektronenspektren konnten aus Zeitgründen noch nicht abgehandelt werden, weswegen sich die Publikation zurzeit noch im Manuskriptstadium befindet.

[Th@Bi₁₂]⁴⁻: How 5f Orbitals Control Intermetalloid Cluster Formation

Armin R. Eulenstein,^{†,§} Niels Lichtenberger,^{†,§} Robert J. Wilson,[†] Stefan Rudel,[†] Florian Kraus,[†] Rodolphe Clérac,^{‡,◇} Florian Weigend,[◇] and Stefanie Dehnen^{*,†}

[†] Fachbereich Chemie und Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften (WZMW), Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, 35043 Marburg, Germany.

[‡] CNRS, CRPP, UPR 8641, F-33600 Pessac, France.

[◇] Univ. Bordeaux, CRPP, UPR 8641, F-33600 Pessac, France.

[◇] Institut für Nanotechnologie, Karlsruher Institut für Technologie, Hermann-von-Helmholtz Platz 1, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany.

Supporting Information Placeholder

ABSTRACT: First intermetalloid clusters comprising thorium were prepared to study the thorium-main group metal interaction, and to learn more about potential oxidation states of actinoid atoms in a main group metal environment. The precursor complex [ThCp^{*}₃Cl] (**1**) was prepared and reacted with [K(222-crypt)]⁺ salts of binary Zintl anions (TlBi₃)²⁻, (Pb₂Bi₂)²⁻, and (GaBi₃)²⁻. While the two first afforded [K(222-crypt)]⁺ salts of ternary intermetalloid clusters [Th@Tl₂Bi₁₁]³⁻ (**2A**) and [Th@Pb₄Bi₉]³⁻ (**3A**), the use of third anion failed to form any detectable cluster compound. However, moving on to a more reductive main group metal precursor, namely the solid “K₃Ga₂Bi₄”, containing not only “Bi⁰”, as in (GaBi₃)²⁻, but formally one “Bi⁻” per formula unit, allowed the isolation of [K(crypt-222)]₄[Th@Bi₁₂]⁴⁻ (**4**), comprising [Th@Bi₁₂]⁴⁻ (**4A**), according to X-ray diffraction analysis. The electronic situation of this uncommon intermetalloid cluster anion was studied by magnetic measurements (SQUID) and quantum chemical studies employing density functional theory (DFT) methods. The results indicate that the oxidation state of the thorium atom in this cluster is more likely to be Th⁴⁺, indicating that a highly reduced {Bi₁₂}⁸⁻ cluster shell must be present to accommodate for the number of cations, hence explaining the imperative necessity of a more reductive main group precursor for its formation.

Actinide chemistry currently regains interest, and the study of the atoms bonding behavior is crucial for further chemistry. While a considerable amount of research addresses ligand frameworks for coordination compounds, in which the bonding situation of actinide ions can be studied in more traditional environments,^{[Evans-rev], [Evans-rev2], [stosh-Am], [Liddle1], [Liddle2], [Liddle3], [Liddle4], [Liddle5], [Liddle6], [Gaunt1]} the formation of intermetalloid clusters provides a unique possibility to study the rather unconventional bonding between actinide atoms and other metals. Intermetalloid clusters are monodisperse, anionic metal particles, in which a shell of main group element atoms embeds one or more metal atoms/ions of the d- or f-block elements. The interaction between shell atoms and the interstitial atom(s) depends on the na-

ture of the latter, being mostly covalent in case of late transition metals, and typically ionic in case of the early transition metals and lanthanides. For the synthesis of intermetalloid clusters, homoatomic or binary Zintl anions are usually employed as sources for the main group element shell.¹⁻⁵

In a first study we recently established a synthetic protocol that affords actinide-centered intermetalloid clusters, with the use of [UCp^{*}₃] (Cp^{*} = C₅Me₄H), as a test system with close relationship to the well-studied [LnCp^{*}₃] precursors, or [UCp^{*}₃Cl].⁶ The complexes were reacted with three different binary Zintl anion precursors, all of which yielded intermetalloid clusters with a central uranium 4+ atom. While (TlBi₃)²⁻ and (Pb₂Bi₂)²⁻ yielded [U@Tl₂Bi₁₁]³⁻, and a mixture of [U@Pb₄Bi₉]³⁻ and [U@Pb₇Bi₇]³⁻ respectively, hence species with known cluster shells⁷⁻⁹ exhibiting mainly ionic interaction between the main group element shell and the central atom, the use of (GaBi₃)²⁻ led to the formation of an unexpected cluster species, [U@Bi₁₂]³⁻. In contrast to the intuitive assignment of charges, [U³⁺@Bi₁₂⁶⁻]³⁻, which had been observed in a related series of lanthanide compounds [Ln³⁺@Sb₁₂⁶⁻]³⁻,¹⁰ the results of a variety of further analyses, including quantum chemistry, hinted to a description as [U⁴⁺@Bi₁₂^{7-•}]³⁻, yet including further covalent bonding interactions with the central uranium ion, thereby involving its 6d and 5f electrons.

In order to learn more about this type of interaction, we expanded our synthetic studies to the actinide element thorium. We were eager to investigate actinide-centered clusters in a scenario in which the oxidation state is more clearly defined, and thus chose Th⁴⁺, with a 7s⁰6d⁰5f⁰ electronic configuration. To eliminate any ligand influence on the reactivity of the actinide complex we first prepared the precursor complex, [ThCp^{*}₃Cl] (**1**, see SI), hence the analog of the uranium complex mentioned above.

Upon use of the Zintl ion precursors (TlBi₃)²⁻ and (Pb₂Bi₂)²⁻, we expected the formation of the corresponding “[Th@Tl₂Bi₁₁]³⁻”, “[Th@Pb₄Bi₉]³⁻”, and “[Th@Pb₇Bi₇]³⁻” clusters, analogous to the observations made with the uranium complex. Yet, the critical question concerned the product of the reaction of (GaBi₃)²⁻ with [ThCp^{*}₃Cl]. Neither the direct analog of the named Ln clusters,

"[Th³⁺@Bi₁₂⁶⁻]³⁻", nor the direct analog of the uranium cluster, "[Th⁴⁺@Bi₁₂^{7-•}]³⁻" seemed likely to form for the following reasons. The reduction to Th³⁺ is unlikely, and the persistence of a paramagnetic main group element cluster shells is very uncommon in intermetallic cluster chemistry.¹¹ We were therefore curious to learn how the system Th/Bi would respond to our experiment.

Reactions of [ThCp^{*}₃Cl] (**1**) with [K(crypt-222)]₂(TlBi₃)²⁻ (**A**)^[TlBi₃] and [K(crypt-222)]₂(Pb₂Bi₂)²⁻ (**B**)^[Pb₂Bi₂] in ethylenediamine resulted in the formation of the actinide centered clusters [Th@Tl₂Bi₁₁]³⁻ (**2A**) and [Th@Pb₄Bi₉]³⁻ (**3A**), in their corresponding [K(crypt-222)]⁺ salts **2** and **3**. Both compounds are isostructural with previously reported uranium analogues, with no significant differences in bond lengths or cluster geometries due to similar ionic radii of the central uranium and thorium atoms (see Supporting Information). Interestingly, for the first time in Zintl anion chemistry with the elemental combination of groups 14 and 15, we did not find any evidence for the formation of a cluster analogous to [U@Pb₄Bi₉]³⁻ with a 14-atom shell, neither in the crystal structure nor in the mass spectra of **3**: We attribute this to the smaller ionic radius of Th⁴⁺ with regard to U³⁺, which leads to a preference for the smaller 13-atom cluster shell. In sharp contrast to this transfer of syntheses from uranium to thorium, the analogous reaction of **1** with [K(crypt-222)]₂(GaBi₃)²⁻ (**C**)^[GaBi₃] did not result in the formation of any crystalline products. In this sense, our expectation came true that this reaction mixture would behave differently than the corresponding mixture with [UCp^{*}₃Cl]. However, substituting **C** for the neat solid "K₃Ga₂Bi₄" (**D**), a source for the anionic main group metal cluster shell, led to the formation of a Th-centered intermetallic cluster. Assuming a full electron transfer from the K⁺ ions to the Ga/Bi atoms, the solid **D** formally possesses one excess electron per formula unit, hence a higher reduction power than (GaBi₃)²⁻. The reaction product, [K(crypt-222)]₄[Th@Bi₁₂·2en] (**4**), contains the anion [Th@Bi₁₂]⁴⁻ (**4A**, see Figure 1), which unexpectedly possesses one more negative charge than the related uranium cluster. This, and the considerations above, suggest a formal assignment of charges as "[Th⁴⁺@Bi₁₂⁸⁻]⁴⁻". This would include an unprecedented and exceptionally high charge of the polybismuthide cluster shell, but it would also serve to explain the imperative necessity to use the highly reduced compound **D** for the synthesis of **4**, as no further source of electrons is otherwise present. For this, we thoroughly analyzed the geometric and electronic structure of this uncommon intermetallic cluster, and herein present the result and its comparison to the previously reported analogs.

The cluster **4A** adopts the same overall architecture as [U@Bi₁₂]³⁻. Three four-membered, folded {Bi₄} rings are fused together at opposing corners to create a doughnut-shaped {Bi₁₂} ring enclosing the actinide ion in its center. Two different types of Bi–Bi bonds are observed, with those within the four membered rings (*d_B*) being longer than those between the rings (*d_A*). This is similar to the findings in [U@Bi₁₂]³⁻, and in striking contrast to the formally related [Ln@Sb₁₂]³⁻ species, which additionally possesses mostly planar {Sb₄} rings. We attributed this difference to the population of the LUMO of a hypothetically empty {Bi₁₂}⁶⁻ ring (being bonding between the {Bi₄} rings and antibonding within them), which is not observed in the lanthanide clusters.

Still, these structural considerations do not answer the question, whether the assignment of formal charges in the anion **4A** as "[Th⁴⁺@Bi₁₂⁸⁻]⁴⁻" is reasonable, which prompted us to undertake an in-depth study of the bonding situation.

In the following, we will discuss the implications of the overall cluster charge for the electronic structure of the anion. Regarding the assignment of oxidation states in the anion **4A**, one can either interpret it as [Th⁴⁺@Bi₁₂⁸⁻]⁴⁻ (vide supra), or alternatively as [Th³⁺@Bi₁₂^{7-•}]⁴⁻.

The former would correspond to a more reduced polybismuthide shell in closed-shell configuration, which encloses a Th⁴⁺ cation, while the latter would leave an f-electron remaining at the Th³⁺ atom within a formally radical Bi₁₂^{7-•} shell.

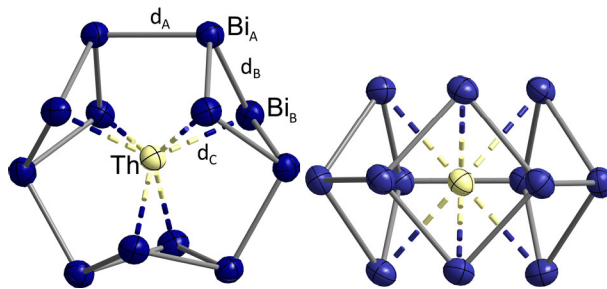
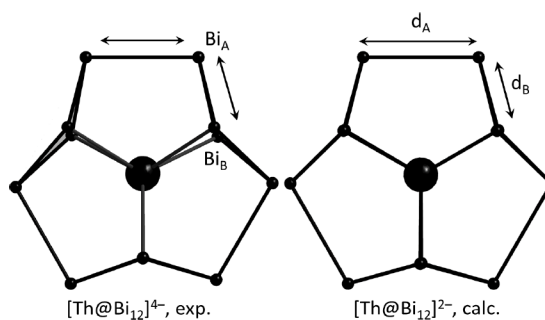


Figure 1. Top view (left) and side view (right) of the molecular structure of [Th@Bi₁₂]⁴⁻ (**4A**). Selected distances Th–Bi_B 3.2104(11)–3.2571(9) Å; Th–Bi_A 3.5251(13)–3.5908(9) Å; Bi_A–Bi_A 3.0420(14)–3.0785(13) Å; Bi_A–Bi_B 3.0440(11)–3.132(1) Å.

DFT calculations were carried out for further clarification. The structure may be characterized mainly by the distances Bi_B–Bi_A, Bi_A–Bi_A and Th–Bi_B (*d_C*), which amount to *d_A*/*d_B*/*d_C* = 3.057/3.092/3.241 Å, respectively. These distances, in particular the difference between *d_A* and *d_B* are well reproduced by the calculations, yielding 3.049/3.086/3.255 Å, respectively. The reason for *d_A* being shorter than *d_B* may be found in the shape of the HOMO, Figure 2, which shows binding π interactions between the three pairs of Bi_A and Bi_A', but antibonding interactions between Bi_A and Bi_B. This orbital is different from the other 33 valence orbitals: whereas in a localization procedure the latter are converted to 33 localized orbitals forming one lone pair per Bi and one two-center bond per straight line in Figure 1 (Bi–Bi, nonpolar) or dashed line (Th–Bi, strongly polar), the HOMO remains delocalized. This points toward an unprecedented π -aromatic situation within this macrocyclic polybismuthide, which is currently investigated into detail by means of quantum chemistry.

For the electron-precise situation in a hypothetical cluster "[Th@Bi₁₂]²⁻", where this orbital is no longer occupied, *d_B* is longer than *d_A* because of the missing π interactions. In this case, we get *d_A*/*d_B*/*d_C* = 3.169/3.036/3.291 Å, respectively, as depicted in Scheme 1.



Scheme 1. Illustration of the structural differences in the experimentally observed cluster [Th@Bi₁₂]⁴⁻ (left) and the hypothetical "[Th@Bi₁₂]²⁻" that misses a π -bonding Bi_A–Bi_A' interaction.

The increase of the Th–Bi bond length *d_C* upon emptying the HOMO is a consequence of the increase of *d_A*, rather than of any change in the contribution of Th orbitals to the HOMO. This contribution is insignificant, 0.013 5f electrons according to a Mulliken analysis, even less for 7p orbitals, and zero for 7s and 6d orbitals for symmetry reasons. This is a subtle difference to the situation in [U@Bi₁₂]³⁻, where the qualitatively identical HOMO shows a U(5f)

contribution of 0.124 electrons. Also the other MOs in $[\text{Th}@\text{Bi}_{12}]^{4-}$ show only small Th(5f) contributions, the largest is found for HOMO-1 and amounts to 0.07 electrons. This is much less than for the corresponding MO in $[\text{U}@\text{Bi}_{12}]^{3-}$, where 0.464 electrons were found. Another difference from the electronic structures of the two related clusters is one unpaired electron in the HOMO-1 of $[\text{U}@\text{Bi}_{12}]^{3-}$, leading to a doublet state, while $[\text{Th}@\text{Bi}_{12}]^{4-}$ is a closed-shell anion. There are some contributions of 6d orbitals of Th (0.196 electrons to HOMO-1 and a total of 1.473 electrons to HOMO-4 - HOMO-7), however, given the electronic configuration of Th(0), $7s^2 5f^2$, these are clearly back-donations from the $\{\text{Bi}_{12}\}^{8-}$ shell.

Overall, the situation here is indeed described best as $[\text{Th}^{4+}@\text{Bi}_{12}^{8-}]^{4-}$, with essentially no 5f contribution to covalent bonding. This is in perfect agreement with the measurement of the magnetic susceptibility, which reveals a diamagnetic behavior of compound **4** (see Supporting Information). While the $\{\text{Bi}_{12}\}^{6-}$ shells in $[\text{Ln}@\text{Bi}_{12}]^{3-}$ were understood as an oligomer of three Bi_4^{2-} anions that are de-aromatized upon connection, the two additional electrons within the $\{\text{Bi}_{12}\}^{8-}$ shell lead to unprecedented π -delocalization in the HOMO of this macrocycle.

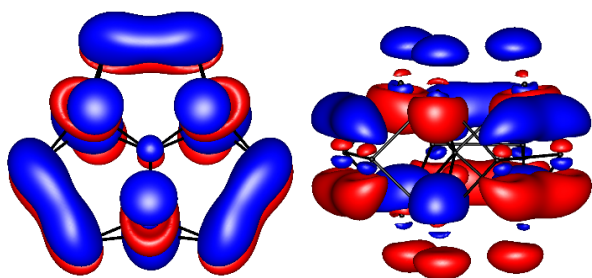


Figure 2. Image of the HOMO of $[\text{Th}@\text{Bi}_{12}]^{4-}$, shown for the same orientation of the cluster molecule as in Figure 2. Contours are drawn at 0.04 a.u.

In conclusion, with the synthesis of compounds $[\text{K}(\text{crypt-222})]_3[\text{Th}@\text{Ti}_2\text{Bi}_{11}]$ (**2**) $[\text{K}(\text{crypt-222})]_3[\text{Th}@\text{Pb}_4\text{Bi}_9]$ (**3**), and $[\text{K}(\text{crypt-222})]_4[\text{Th}@\text{Bi}_{12}] \cdot 2\text{en}$ (**4**), we present the second series of actinide-centered intermetallic clusters, with central Th ions replacing the U atoms of related compounds reported recently. However, while the bonding within **2** and **3** is similar to the one observed with the uranium center, the electronic situation within the $[\text{Th}@\text{Bi}_{12}]^{4-}$ anion in **4** shows major differences, and is best described as an ionic interaction between a central Th^{4+} ions and a $\{\text{Bi}_{12}\}^{8-}$ shell. Notably, the HOMO of the cluster reveals π -delocalization, which renders this polybismuthide ligand a new type of π -aromatic macrocyclic system.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

Further details on syntheses, X-ray crystallography, electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS), magnetic measurements (SQUID), and quantum chemical studies employing density functional theory (DFT) methods (PDF).

CIF-files of **2** – **4**

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*mailto:dehnen@chemie.uni-marburg.de

Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors. / All authors have given approval to the final version of the manuscript. / §These authors contributed equally.

Notes

The authors declare no competing financial interests.

ACKNOWLEDGMENT

This work was financially supported by the German Research Foundation (Deutsche Forschungsgemeinschaft, DFG (GRK 1782)).

REFERENCES

- (1) Scharfe, S.; Kraus, F.; Stegmaier, S.; Schier, A.; Fässler, T. F. Zintl ions, cage compounds, and intermetallic clusters of Group 14 and Group 15 elements. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3630-3670.
- (2) Turbervill, R. S. P.; Goicoechea, J. M. From Clusters to Unorthodox Pnictogen Sources: Solution-Phase Reactivity of $[\text{E}_7]^{3-}$ ($\text{E} = \text{P-Sb}$) Anions. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 10807-10828.
- (3) Weinert, B.; Dehnen, S. Binary and Ternary Intermetallic Clusters. Dehnen, S., Ed.; *Clusters – Contemporary Insight in Structure and Bonding*; Springer International Publishing: **2017**, pp 99-134.
- (4) Wilson, R. J.; Weinert, B.; Dehnen, S. Recent developments in Zintl cluster chemistry. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 14861-14869.
- (5) Wilson, R. J.; Lichtenberger, N.; Weinert, B.; Dehnen, S. Intermetallic and Heterometallic Clusters Combining p-Block (Semi)Metals with d- or f-Block Metals. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 8506-8554.
- (6) Lichtenberger, N.; Wilson, R. J.; Eulenstein, A. R.; Massa, W.; Clérac, R.; Weigend, F.; Dehnen, S. Main Group Metal-Actinide Magnetic Coupling and Structural Response Upon U^{4+} Inclusion Into Bi, Tl/Bi, or Pb/Bi Cages. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9033-9036.
- (7) Lips, F.; Holynska, M.; Clérac, R.; Linne, U.; Schellenberg, I.; Pöttgen, R.; Weigend, F.; Dehnen, S. Doped semimetal clusters: ternary, intermetallic anions $[\text{Ln}@\text{Sn}_7\text{Bi}_7]^{4-}$ and $[\text{Ln}@\text{Sn}_4\text{Bi}_5]^{4-}$ ($\text{Ln} = \text{La, Ce}$) with adjustable magnetic properties. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1181-1191.
- (8) Weinert, B.; Müller, F.; Harms, K.; Clérac, R.; Dehnen, S. Origin and location of electrons and protons during the formation of intermetallic clusters $[\text{Sm}@\text{Ga}_{(3-x)}\text{H}_{(3-2x)}\text{Bi}_{(10+x)}]^{3-}$ ($x = 0, 1$). *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11979-11983.
- (9) Ababei, R.; Massa, W.; Weinert, B.; Pollak, P.; Xie, X.; Clérac, R.; Weigend, F.; Dehnen, S. Ionic radius-driven selection of the main-group-metal cage for intermetallic clusters $[\text{Ln}@\text{Pb}_6\text{Bi}_{14-x}]^{4-}$ and $[\text{Ln}@\text{Pb}_7\text{Bi}_{13-y}]^{4-}$ ($x/q=7/4, 6/3; y/q=4/4, 3/3$). *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 386-394.
- (10) Min, X.; Popov, I. A.; Pan, F. X.; Li, L. J.; Matito, E.; Sun, Z. M.; Wang, L. S.; Boldyrev, A. I. All-Metal Antiaromaticity in Sb_4 -Type Lanthanocene Anions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5531-5535.
- (11) Lichtenberger, N.; Franzke, Y. J.; Massa, W.; Weigend, F.; Dehnen, S. The Identity of "Ternary" A/Tl/Pb or K/Tl/Bi Solid Mixtures and Binary Zintl Anions Isolated From Their Solutions. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 12022-12030.
- [Evans-rev]: Evans, W. J. The Importance of Questioning Scientific Assumptions: Some Lessons from f-Element Chemistry. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3435-3449.
- [Evans-rev2]: Evans, W. J.; Davis, B. L. The Chemistry of Tris(pentamethylcyclopentadienyl) f-Element Complexes, $(\text{C}_5\text{Me}_5)_3\text{M}$. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2119-2136.
- [stosh-Am]: Goodwin, C. A. P.; Su, J.; Albrecht-Schmitt, T. E.; Blake, A. V.; Batista, E. R.; Daly, S. R.; Dehnen, S.; Evans, W. J.; Gaunt, A. J.; Kozimor, S. A.; Lichtenberger, N.; Scott, B. L.; Yang, P. $[\text{Am}(\text{C}_5\text{Me}_5\text{H})^3]$: An Organometallic Americium Complex. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 11695-11699.
- [Liddle1]: Lu, E.; Atkinson, B. E.; Woole, A. J.; Boronski, J. T.; Doyle, L. R.; Tuna, F.; Cryer, J. D.; Cobb, P. J.; Vitorica-Yrezabal, I. J.; Whitehead, G. F. S.; Kaltsoyannis, N.; Liddle, S. T. Back-bonding between an electron-poor, high-oxidation-state metal and poor π -acceptor ligand in a uranium(V)-dinuclear complex. *Nat. Chem.* **2019**, *11*, 806-811.
- [Liddle2]: Lu, E.; Sajjad, S.; Berryman, V. E. J.; Woole, A. J.; Kaltsoyannis, N.; Liddle, S. T. Emergence of the structure-directing role of f-orbital overlap-driven covalency. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 634.
- [Liddle3]: Du, J.; Alvarez-Lamsfus, C.; Wildman, E. P.; Woole, A. J.; Maron, L.; Liddle, S. T. Thorium-nitrogen multiple bonds provide evidence for pushing-from-below for early actinides. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 4203.
- [Liddle4]: Woole, A. J.; Mills, D. P.; Tuna, F.; McInnes, E. J. L.; Law, G. T. W.; Fuller, A. J.; Kremer, F.; Ridgway, M.; Lewis, W.; Gagliardi, L.

Vlaisavljevich, B.; Liddle, S. T. Uranium(III)-carbon multiple bonding supported by arene δ -bonding in mixed-valence hexauranium nanometre-scale rings. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 2097.

[Liddle5]: Gardner, B.M.; Kefalidis, C.E.; Lu, E.; Patel, D.; McInnes, E. J. L.; Tuna, F.; Wooles, A. J.; Maron, L.; Liddle, S. T. Evidence for single metal two electron oxidative addition and reductive elimination at uranium. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 1898.

[Liddle6]: Liddle, S. T. The Renaissance of Non-Aqueous Uranium Chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8604-8641.

[Gaunt1]: Jones, M. B.; Gaunt, A. J. Recent Developments in Synthesis and Structural Chemistry of Nonaqueous Actinide Complexes. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 1137-1198.

[GaBi3]: Xu, L.; Sevov, S. C. Heteroatomic Deltahedral Clusters of Main-Group Elements: Synthesis and Structure of the Zintl Ions $[\text{In}_4\text{Bi}_5]^{3-}$, $[\text{InBi}_3]^{2-}$, and $[\text{GaBi}_3]^{2-}$. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5383-5389.

[TlBi3]: Lichtenberger, N.; Spang, N.; Eichhöfer, A.; Dehnen, S. Between Localization and Delocalization: $\text{Ru}(\text{cod})^{2+}$ Units in the Zintl Clusters $[\text{Bi}_9\{\text{Ru}(\text{cod})\}_2]^{3-}$ and $[\text{Tl}_2\text{Bi}_6\{\text{Ru}(\text{cod})\}]^{2-}$. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 13253-13258.

[Pb2Bi2]: Ababei, R.; Heine, J.; Holyńska, M.; Thiele, G. Weinert, B. Xie, X.; Weigend, F.; Dehnen, S. Making practical use of the pseudo-element concept: an efficient way to ternary intermetalloid clusters by an isoelectronic Pb^- -Bi combination. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11295-11297.

4.3 $[\text{Nb@As}_{11}]^{4-}$: Eine ungewöhnliche endohedrale Clusterstruktur mit 11 Gerüstatomen

Zitat: A. R. Eulenstein, L. Guggolz, W. Massa, S. Dehnen, *vorbereitetes Manuskript*.

Abstract

Intermetalloid arsenides form a small group of compounds, mainly consisting of S_8 isoelectronic $[\text{M@Pn}_8]^{q-}$ ($\text{M} = \text{Nb, Cr, Mo}$; $q = 2-, 3-$) clusters with a crown-like shape. Herein we present a novel As-cluster $[\text{Nb@As}_{11}\text{H}_x]^{q-}$ consisting of 11 As-atoms enclosing a central Nb-atom in a zigzag manner. The cluster was identified from a compound containing a second Cluster $[\text{Nb@As}_8\text{H}_y]^{r-}$ with the well known crown-shape. Different degrees of protonation explain the assumed overall charge of the single clusters and evidence was collected to support this assumption.

Zusammenfassung

Wie in Kapitel 1.6.4 gezeigt sind binäre, P_4 -analoge *Zintl*-Anionen vielversprechende Edukte für die Synthese intermetalloider und heterometallischer Cluster. Während in der Vergangenheit eine Erweiterung des Eduktspektrums $(\text{Ti}_2\text{Pn}_2)^{2-}$ auf die leichteren Homologen Pniktogene As und P erfolgreich war,^{[115], [117]} fehlt ein solcher Zugang für die Reihe $(\text{TrPn}_3)^{2-}$. Es wurde daher die Elementkombination Ga/As ausgewählt, und der Versuch unternommen die bekannte Verbindung $\text{K}_2\text{Ga}_2\text{As}_3$ herzustellen. Für As und Sb sind intermetalloide Cluster $[\text{M@Pn}_8]^{q-}$ ($\text{M} = \text{Nb, Cr, Mo}$; $q = 2-, 3-$) bekannt, in denen zu kronenförmigen S_8 -Molekülen isoelektronische $\{\text{Pn}_8\}^{8-}$ -Ionen die Clusterhülle bilden (Abbildung 8c).^{[152], [153], [154]} Diese wurden entweder aus Extraktionen Nb und As-haltiger *Zintl*-Phasen erhalten, oder durch Umsetzung von K_3Pn_7 mit Metallkomplexen.

In einer Hochtemperatursynthese wurde $\text{KAs}^{[169]}$ durch Erhitzen der Elemente in Quarzampullen unter einer Ar-Atmosphäre hergestellt und nach Abkühlen in einem Handschuhkasten fein zerrieben. 1,0 g KAs wurde anschließend mit 0,18 g K und 0,08 g Nb vermischt, in einer Ta-Ampulle eingeschweißt und diese in einer evakuierten Quarzampulle eingeschmolzen. Nach Erhitzen des Reaktionsgemischs auf 600 °C mit einer Heizrate von 60 K pro Stunde wurde diese Temperatur für zwei Tage eingehalten

4.3 $[Nb@As_{11}]^{4-}$: Eine ungewöhnliche endohedrale Clusterstruktur mit 11 Gerüstatomen

und danach unkontrolliert abgekühlt. Nach Öffnen der Ampulle wird ein metallisch erscheinender, spröder Regulus erhalten. Dieser wurde fein zerrieben und 0,05 g mit 0,198 g crypt-222 vermischt. Daraufhin wurden 4 mL en zugegeben und die Suspension für 20 Stunden gerührt. Anschließend wurde filtriert und das Filtrat mit 4 mL Toluol überschichtet. Durch Lagerung bei 5 °C bildeten sich nach *ca.* 20 Tagen tiefrote, hexagonal prismatische Kristalle an der Gefäßwand (Abbildung 18). Die Ausbeute betrug ungefähr 20%, bezogen auf die Menge eingesetzten KAs. Man erhält die Verbindung ebenfalls, wenn man als Edukt eine Nb-haltige Mischung verwendet, die beim Versuch $K_2Ga_2As_3$ in verschweißten Nb-Ampullen herzustellen entsteht.

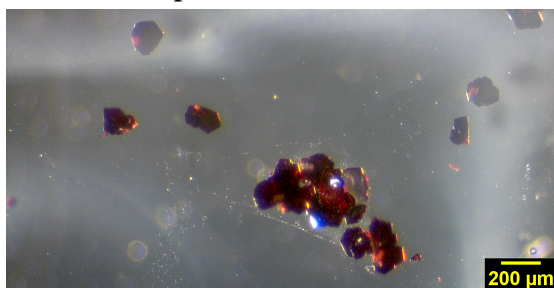


Abbildung 18: Mikroskopische Aufnahme der tiefroten Kristalle aus der Umsetzung von einem Gemisch mit K, As und Nb mit crypt-222 und en.

Eine Einkristallstrukturanalyse wurde durchgeführt, wobei während der Messung ein linearer Anstieg der B-Faktoren festgestellt wurde (Abbildung 19). Um dies zu kompensieren wurde eine lineare Zerfallskorrektur mit dem Programmmodul SADABS 2014/5 angewandt.

4.3 $[Nb@As_{11}]^{4-}$: Eine ungewöhnliche endohedrale Clusterstruktur mit 11 Gerüstatomen

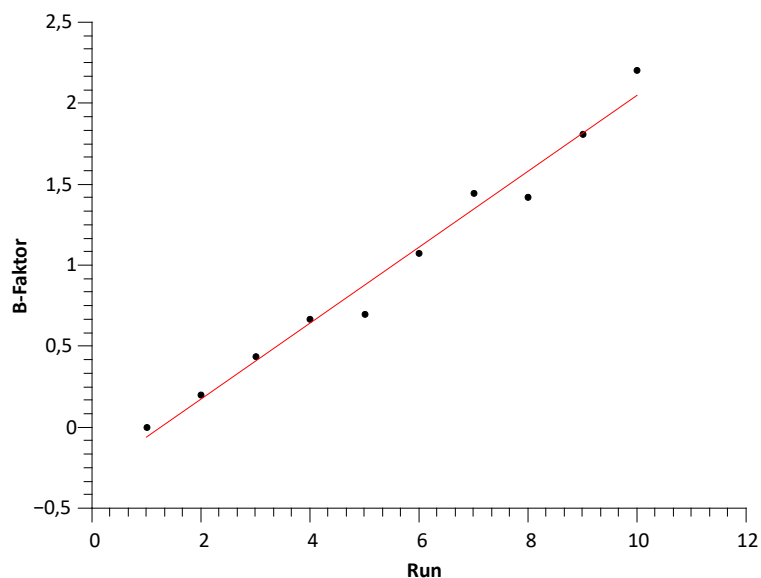


Abbildung 19: Darstellung des *Debye-Waller-Faktors* eines Einkristalls von „ $[K(\text{crypt-222})]_2[Nb@As_{11}]_{0,507(3)}[Nb@As_8]_{0,493(3)} \cdot 1,5 \text{ tol}$ “ gegen die Run-Nummer. Die Run-Nummer korreliert direkt mit der Messzeit.

Das Ergebnis der Analyse ist im Folgenden zusammengefasst.

Summenformel	„ $[K(\text{crypt-222})]_2[Nb@As_{11}]_{0,507(3)}[Nb@As_8]_{0,493(3)} \cdot 1,5 \text{ tol}$ “
Molare Masse /g/mol	3527,52
Kristallsystem	Hexagonal
Raumgruppe	$P6_3/m$ (Nr. 176)
Zelldimensionen a; b; c / Å	11,9160(17); 11,9160(17); 25,949(5)
Zellvolumen V /Å ³	3190,9(13)
Formeleinheit pro Elementarzelle Z	1
Röntgenografische Dichte ρ /g/cm ³	1,836
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo K}\alpha)$ /mm	5,276
-1	
Messtemperatur /K	100

4.3 $[Nb@As_{11}]^{4-}$: Eine ungewöhnliche endohedrale Clusterstruktur mit 11 Gerüstatomen

Messbereich $\theta / ^\circ$	2,1 – 25,0
Gemessene Reflexe	43 587
R_{int}	0,037
Unabhängige Reflexe	1922
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1741
Anzahl der verfeinerten Parameter	139
Maximale Restelektronendichte $/e \cdot \text{\AA}^{-3}$	1,70
R_1 für $I > 2\sigma(I)$; ωR_2 für alle Reflexe	0,053; 0,14
GooF	1,21
Absorptionskorrektur	Nummerisch
Transmission min/max	0,4511/0,7137

In der Elementarzelle können 2 $[K(\text{crypt-222})]^{4-}$ Kationen neben einem Nb-zentrierten As-Cluster. Schon nach dem ersten Verfeinerungszyklus wurde der in Abbildung 20a gezeigte Cluster sichtbar: Drei zueinander äquidistante As_5 -Ketten umgeben zickzackförmig ein zentrales Nb-Atom, die einzelnen Ketten sind über die apikalen Positionen miteinander verknüpft und bilden so eine As_{11} -Hülle um das eingeschlossene Nb-Atom.

4.3 $[\text{Nb@As}_{11}]^{4-}$: Eine ungewöhnliche endohedrale Clusterstruktur mit 11 Gerüstatomen

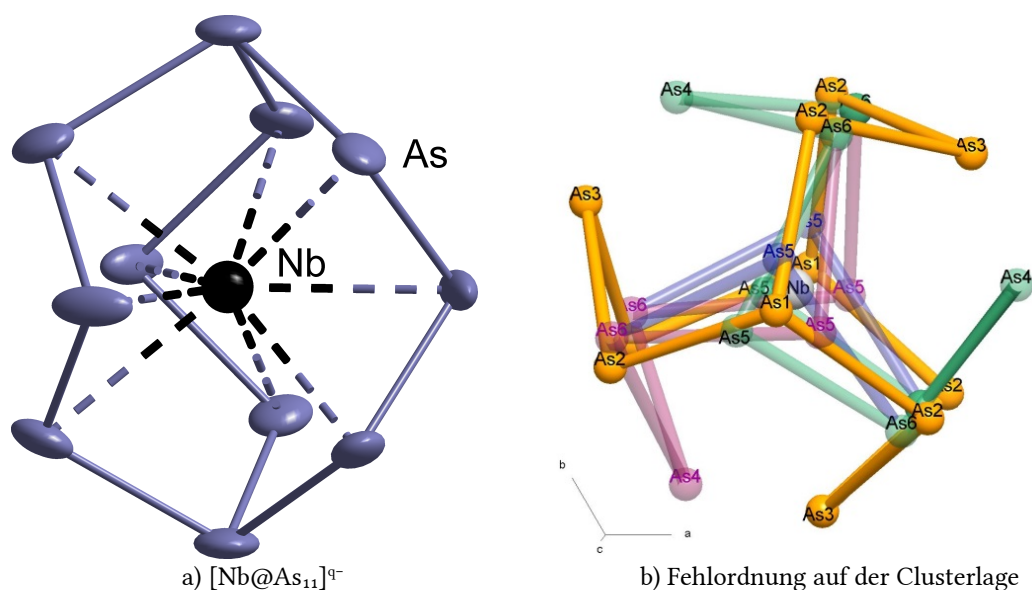


Abbildung 20: Die in $[\text{K}(\text{crypt-222})]_2[\text{Nb@As}_{11}]_{0,507(3)}[\text{Nb@As}_8]_{0,493(3)} \cdot 1,5 \text{ tol}$ vertretenen Clusteranionen.

Neben $[\text{Nb@As}_{11}]^{4-}$ konnten zwei $[\text{K}(\text{crypt-222})]^+$ -Ionen modelliert werden. Dieses Modell wies aber hohe Restelektronendichte an den Cluster-Lagen auf, so dass die Präsenz eines auf dieser Position fehlgeordneten Clusters vermutet wurde. Tatsächlich war nur durch die Modellierung fehlgeordneter Atompositionen inklusive solcher, die von Anionen der Zusammensetzung $[\text{Nb@As}_8]^{4-}$ auf der Anionenposition eine abschließende Beschreibung der Kristallstruktur möglich. Die zwei Clustertypen liegen in einem ungefähren 1:1-Verhältnis im Kristall vor. Die Anwesenheit der eindeutig lokalisierbaren zwei $[\text{K}(\text{crypt-222})]^+$ -Kationen lässt auf eine Gesamtladung beider Cluster von -2 schließen. Die unten kritisch diskutierte elektronische Situation zeigte jedoch, dass es angebracht ist, dies bis auf Weiteres offen zu lassen, weshalb in den Summenformeln hier die Angabe "q-" erfolgt.

Innerhalb des $[\text{Nb@As}_{11}]^{4-}$ -Käfigs existieren zwei unterschiedlich gebundene As-Atome. Während die apikalen As-Atome drei Bindungspartner besitzen und nach dem ZKB-Konzept daher keine Ladung tragen, können den zweifach gebundenen As-Atomen eine Ladung von je -1 zugewiesen werden. Für die $\{\text{As}_{11}\}$ -Schale ergäbe sich so eine Ladung von -9 , die durch Zuweisung der Ladung $+5$ für das zentrale Nb-Atom eine Gesamtladung des Clusters von -4 vermuten ließe. Stark kationische Nb-Atome innerhalb eines solch reduktiven Ensembles wurden in vergleichbaren Verbindungen bereits beobachtet.^[117]

Ausgehend von einer elektronenpräzisen Beschreibung der Cluster sollte der Käfig $[\text{Nb@As}_{11}]$ eine Ladung von -4 , $[\text{Nb@As}_8]$ entsprechend vorheriger Berichte eine La-

4.3 $[\text{Nb@As}_{11}]^{4-}$: Eine ungewöhnliche endohedrale Clusterstruktur mit 11 Gerüstatomen

dung von -3 tragen. Es konnten allerdings nur zwei sequestrierte K^+ -Gegenionen in der Kristallstruktur modelliert werden. Das Vorhandensein anderer Kationen wie protonierte en-Moleküle können aufgrund der hohen Güte der Kristallstruktur ausgeschlossen werden. Es besteht also eine Diskrepanz zwischen der erwarteten Gegenladung und der Anzahl gefundener Ladungsträger, die möglicherweise durch Protonierung der Cluster erklärt werden kann.^[165] Tatsächlich betrüge die Gesamtladung beider anionischer Cluster -2 , wenn für die auftretenden Clustertypen die Zusammensetzung $[\text{Nb@As}_8\text{H}]^{2-}$ bzw. $[\text{Nb@As}_{11}\text{H}_2]^{2-}$ zutreffen würde. Es wurden weitere Analysen durchgeführt um die Natur dieser Spezies weiter aufzuklären.

In Abbildung 21 sind die zwei prominentesten Signale einer massenspektrometrischen Untersuchung einer Lösung der Kristalle von $[\text{K}(\text{crypt-222})]_2[\text{Nb@As}_{11}]_{0,507(3)}[\text{Nb@As}_8]_{0,493(3)} \cdot 1,5 \text{ tol}$ in DMF gezeigt. Mit abnehmender Intensität finden sich Signale, die der Zusammensetzung $\text{Nb}_1\text{As}_{11}\text{H}_x$ für $x = 0, 1, 2, 3$ zugeordnet werden können. Außerdem konnte ein Signalsatz der Summenformel $[\text{K}(\text{crypt-222})][\text{As}_{11}\text{Nb}_1\text{H}_2]$ zugeordnet werden. Erfahrungsgemäß sind Anionen, die gemeinsam mit $[\text{K}(\text{crypt-222})]^+$ -Gegenionen ionisiert werden, Bestandteil der injizierten Lösung. Entsprechend kann die Präsenz des zweifach protonierten Clusters mit 11 As-Atomen in der Verbindung angenommen werden. Signale die der Zusammensetzung As_8Nb_1 und $\text{As}_8\text{Nb}_1\text{H}_1$ entsprechen, wurden ebenfalls beobachtet. Diese Ergebnisse bestätigen die Vermutung eines Gemischs $[\text{Nb@As}_8\text{H}]^{2-}/[\text{Nb@As}_{11}\text{H}_2]^{2-}$.

4.3 $[Nb@As_{11}]^{4-}$: Eine ungewöhnliche endohedrale Clusterstruktur mit 11 Gerüstatomen

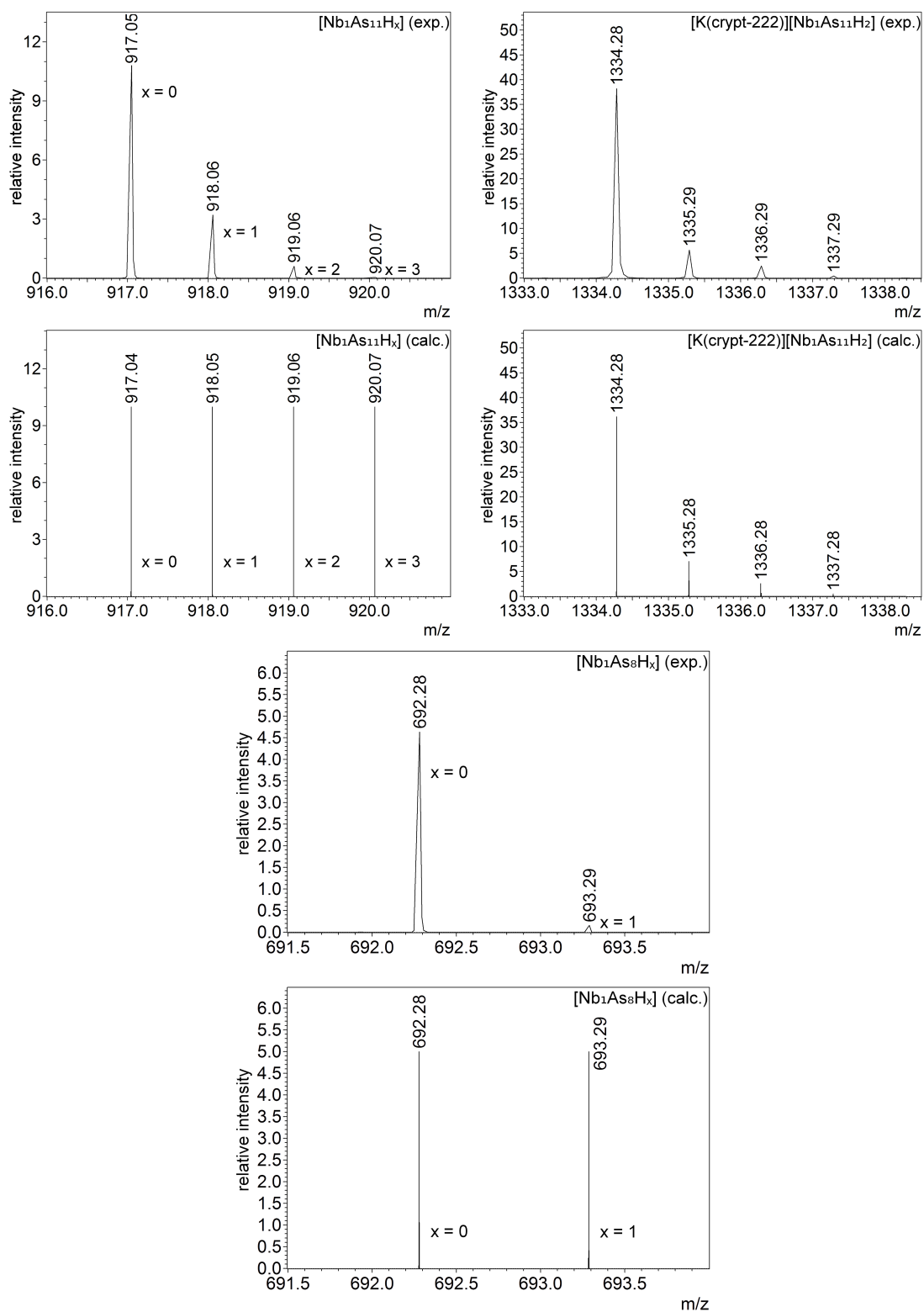


Abbildung 21: Ergebnisse einer massenspektrometrischen Untersuchung einer Lösung von „ $[K(crypt-222)]_2[Nb@As_{11}]_{0,507(3)}[Nb@As_8]_{0,493(3)} \cdot 1,5 \text{ tol}$ “. Die unten gezeigten Signale entsprechen dem m/z -Verhältnis der Summenformeln As_8Nb_1 bzw. $As_8Nb_1H_1$.

4.3 $[Nb@As_{11}]^{4-}$: Eine ungewöhnliche endohedrale Clusterstruktur mit 11 Gerüstatomen

Während die Gitterschwingungen der As–As- bzw. As–Nb-Bindungen nur im fernen Infrarotbereich beobachtbar ist, ist die Anregung einer As–H-Bindung im nahen Infrarotbereich sichtbar. Um Signale der ebenfalls IR-aktiven Matrix der $[K(\text{crypt-222})]^+$ -Moleküle von durch den Cluster verursachten Signalen unterscheiden zu können, wurden Spektren von crypt-222 und $[K(\text{crypt-222})]Cl$ gemessen. Ein direkter Vergleich dieser Spektren ist in Abbildung 22 wiedergegeben. Im Spektrum der Verbindung mit den Cluster-Anionen finden sich zwei Signale mit großer Halbwertsbreite, die in den Vergleichsspektren nicht auftreten, so dass die Vermutung nahe liegt, dass diese von As–H-Schwingungen herrühren.

4.3 $[\text{Nb@As}_{11}]^{4-}$: Eine ungewöhnliche endohedrale Clusterstruktur mit 11 Gerüstatomen

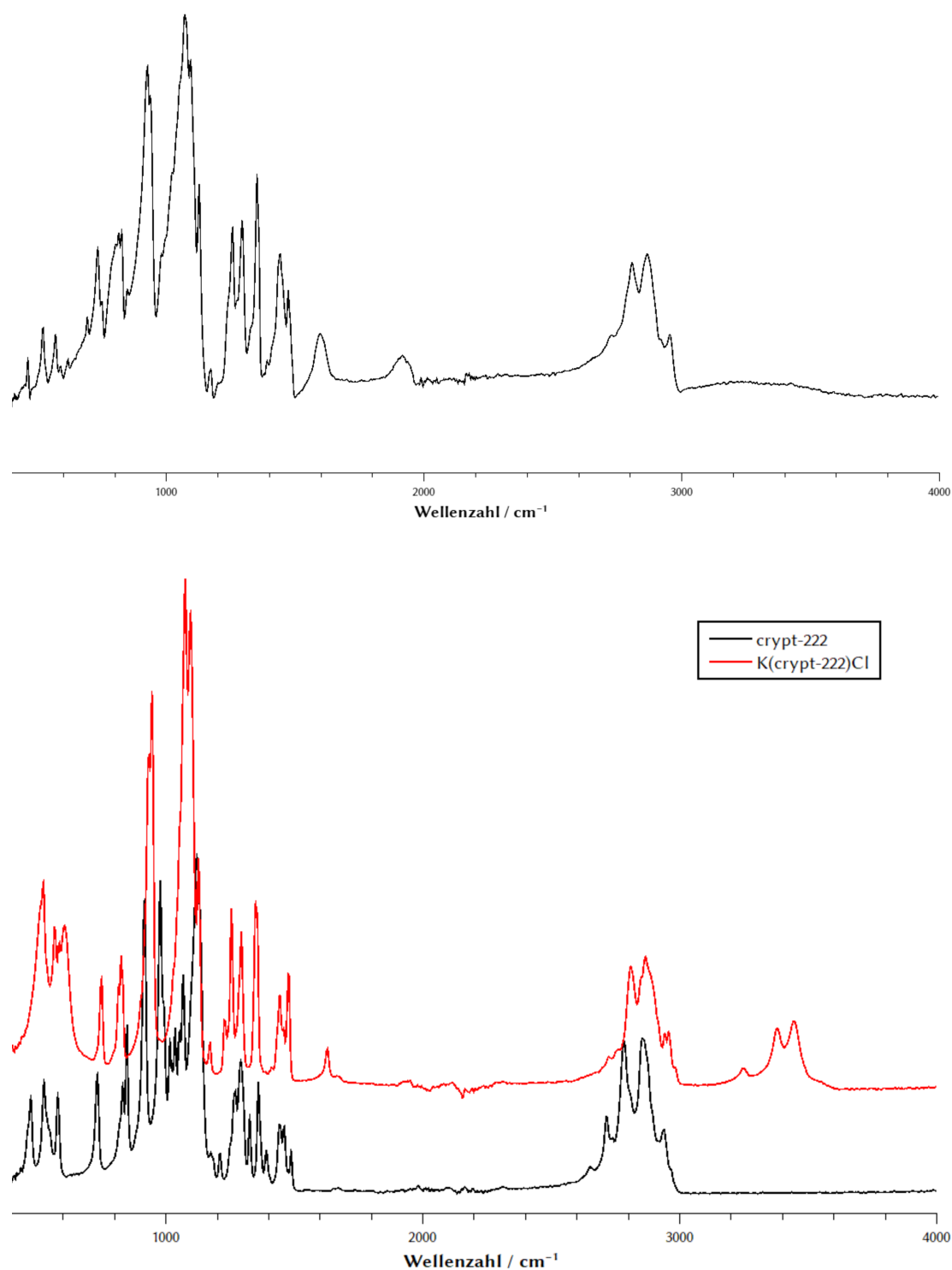


Abbildung 22: Infrarot-Schwingungsspektren von Kristallen der Verbindung „ $[\text{K}(\text{crypt-222})]_2[\text{Nb@As}_{11}]_{0,507(3)}[\text{Nb@As}_8]_{0,493(3)} \cdot 1,5 \text{ tol}$ “, sowie von $[\text{K}(\text{crypt-222})]\text{Cl}$ (unten, rote Linie) und crypt-222 (unten, schwarze Linie).

4.3 $[\text{Nb@As}_{11}]^{4-}$: Eine ungewöhnliche endohedrale Clusterstruktur mit 11 Gerüstatomen

Um zu überprüfen, ob die unter Bezug auf das ZKB-Konzept angenommenen Clusterladungen der Anionen zutreffend sind und man von einer Teilprotonierung ausgehen muss, um die Gesamtladung von $2-$ zu verstehen, oder ob es sich um Cluster handelt, die dem ZBK-Konzept nicht entsprechen und daher auch ohne Protonierung eine Gesamtladung von $2-$ aufweisen, wurden für beide jeweils Geometrieoptimierungen mit den Ladungen $2-$, $3-$ und $4-$ durchgeführt. Nur für die Spezies $[\text{Nb@As}_{11}]^{4-}$ und $[\text{Nb@As}_8]^{3-}$ konnte eine Übereinstimmung der Strukturparameter mit den experimentell bestimmten Bindungslängen und -winkeln festgestellt werden. Für alle anderen Ladungen wurden die Molekülstrukturen zum Teil stark verzerrt und entsprachen nicht mehr der experimentellen Beobachtung. Somit erschienen ZKB-konforme, teilprotonierte Cluster am plausibelsten. Um dies zu klären, wurden auch für sämtliche Protonierungsmuster von $[\text{Nb@As}_8\text{H}_x]^{n-}$ bzw. $[\text{Nb@As}_{11}\text{H}_y]^{m-}$ Geometrieoptimierungen durchgeführt. Ausführliche Interpretation der vorgenommenen Rechnungen finden sich in der Dissertation von Dr. *Lukas Guggolz*.^[170] Dabei wurden auch rechnerisch Schwingungsspektren der jeweiligen Isomere ermittelt, die allerdings mit den experimentell erhaltenen Daten nicht in Einklang zu bringen sind. Die DFT-Untersuchungen dienten demnach zur Bestätigung elektronenpräziser Cluster, die offensichtliche Gesamtladung nach etwaiger Protonierung ließ sich hingegen nicht nachvollziehen. Die Zusammensetzung der Cluster konnte demnach noch nicht abschließend geklärt werden.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass bei der Extraktion eines Gemischs von K, As und Nb eine Verbindung mit einem neuen, binären intermetalloiden Cluster erhalten. Eine unorthodoxe Fehlordnung auf den Clusterlagen wurde kristallographisch aufgeklärt, und die Verbindung umfangreich spektroskopisch untersucht.

Da die mittels DFT ermittelten Schwingungsspektren und -bindungslängen nicht ohne Weiteres mit den Messdaten in Einklang gebracht werden konnten, bedarf es weiterer Überlegungen bezüglich des Zustandekommen der experimentellen Daten, speziell der Anzahl der Kationen. Möglicherweise findet im kristallinen Bulkmaterial eine Überlagerung etlicher Isomere statt, die Verbreiterung der Signalintensitäten bei den Messungen und Durchschnittswertbildung verursacht. Die Resonanz der ^1H -Atome in NMR-Experimenten soll in Zukunft ermittelt, und weiterführende DFT-Rechnungen sollen durchgeführt werden, um Theorie und Experiment in Einklang zu bringen.

Eigener Anteil

Ich habe die Synthese der beschriebenen Verbindung und die Aufnahme von Infrarot-Spektren durchgeführt. Die massenspektrometrische Untersuchung von mir vorbereiteter Proben wurde durch *Jan Bamberger* vorgenommen. Die Röntgenfluoreszenzanalyse wurde gemeinsam mit Dr. *Carsten Donsbach* durchgeführt.

Die Kristalle der Verbindung wurden durch die Serviceabteilung Kristallographie des *Fachbereichs Chemie* der *Philipps-Universität Marburg* auf einem *Bruker Quest D8* Diffraktometer untersucht. Ich übernahm die Bearbeitung der Messdaten, wobei die endgültige Verfeinerung und Interpretation der Elektronendichten der Anionenlagen durch Prof. Dr. *Werner Massa* durchgeführt wurden.

Erste quantenchemische Untersuchungen unternahm Dr. *Lies Broeckart*, Dr. *Lukas Guggolz* erweiterte ihre Vorarbeiten umfassend und brachte bedeutende Impulse für die Interpretation der Messdaten ein.

5 Betreute Abschlussarbeiten

5.1 Studies of the behavior of $K_5Ga_2Bi_4$ in the synthesis of heterometallic clusters.

Zitat: Studies of the behavior of $K_5Ga_2Bi_4$ in the synthesis of heterometallic clusters. Masterarbeit zur Erlangung des Grades *Master of Science*, angefertigt von *Shangxin Wei* aus Laibin (Guangxi, China), Marburg 2019.

Zusammenfassung

Auf dem in den Abschnitten 4.1 und 4.2 beschriebenen Konzept, anstelle der in der Arbeitsgruppe Dehnen bisher hauptsächlich eingesetzten $[K(\text{crypt-222})]^+$ -Salze tetraedrischer Trielanionen $(\text{TrBi}_3)^{2-}$ nun die stärker reduzierenden Verbindungen $K_5\text{Tr}_2\text{Bi}_4$ ($\text{Tr} = \text{In}, \text{Ga}$) zu verwenden baute *Shangxin Wei* ihre Masterarbeit auf. Dazu führte sie Reaktionen von $K_5Ga_2Bi_4$ mit verschiedenen Übergangsmetallkomplexen durch und konnte so zwei neue Verbindungen mit bisher unbekannten Clusteranionen isolieren.

Sie begann mit der Umsetzung von $[\text{La}(\text{Cp}^\#)_3]$ mit $K_5Ga_2Bi_4$. Nach Filtration der Reaktionslösung und Überschichtung wurden schwarze Kristalle isoliert, deren Summenformel durch Einkristallstrukturanalyse als $[K(\text{crypt-222})]_4(\text{Ga}_2\text{Bi}_{16}) \cdot \text{tol}$ bestimmt werden konnte. Die Einkristallstrukturanalyse lieferte neben der Summenformel die Atomlagen der anionischen Einheit, die in Abbildung 23a gezeigt ist. Der strukturelle Aufbau des Clusters gleicht dem des binären Anion $(\text{Ge}_4\text{Bi}_{14})^{4-}$, das in Abbildung 6i dargestellt ist. Dort sind zwei aus Bi-Atomen bestehende, siebenatomige Nortricyclan-Einheiten über eine gemeinsame Schnittstelle aus vier Ge-Atome verknüpft.

Im Unterschied hierzu besteht die Schnittstelle in der hier beschriebenen, isoelektronischen Variante $(\text{Ga}_2\text{Bi}_{16})^{4-}$ aus zwei zentralen Ga-Atomen und zwei darüber angeordneten Bi-Atomen (Abbildung 23a). Die Ladung des Anions beträgt entsprechend der Anzahl an Gegenionen -4 und kann unter Anwendung des ZKB-Konzepts auf die zwei Ga-Atome und die zwei zweibindigen Bi-Atome an den Spitzen des Anions verteilt werden. Die übrigen Bi-Atome sind formell neutral. Bei dem Anion handelt es sich um das Bi-Atom-reichste Polyanion, das bis heute bekannt ist.

Aus einer sehr ähnlichen Reaktion, aber unter Einsatz von $[\text{Ru}(\text{cod})(\text{H}_2\text{CC}(\text{Me})\text{CH}_2)_2]$ als Reaktionspartner des $K_5Ga_2Bi_4$, erhielt *Shangxin Wei*

5.1 Studies of the behavior of $K_5Ga_2Bi_4$ in the synthesis of heterometallic clusters.

schwarze Kristalle. Mithilfe einer Einkristallstrukturanalyse wurde die Summenformel $[K(\text{crypt-222})]_4[\{Ru(\text{cod})\}_2Bi_9]_2$ mit einer unbestimmten Anzahl an Solvensmolekülen ermittelt. Eine Bestimmung der Schweratomlagen war erfolgreich: Die asymmetrische Einheit enthält einen $[\{Ru(\text{cod})\}_2Bi_9]$ -Cluster, der dem in Abbildung 9g gezeigten Cluster auf den ersten Blick gleicht. Zwischen zwei zueinander um 90° verdrehten $\{Bi_3\}$ -Dreiecksflächen befindet sich eine gewellter $\{Bi_3Ru_2\}$ -Ring. Die Ru-Atome tragen noch je einen cod-Liganden. Bezieht man die Translationssymmetrie der Kristallstruktur in die Darstellung ein, so zeigt sich allerdings, dass eine Verknüpfung zu einem zweiten, äquivalenten Cluster über ein Bi-Atom einer der Bi-Dreiecksflächen besteht (Abbildung 23b), was in der publizierten Verbindung nicht der Fall war.

Gemessen an der Anzahl in der Kristallstruktur gefundener $[K(\text{crypt-222})]^+$ -Ionen beträgt die Ladung dieses Clusterdimers -4 . Folglich lässt es sich als Produkt einer oxidativen Kupplung zweier $[\{Ru(\text{cod})\}_2Bi_9]$ -Cluster der Ladung -3 verstehen. Durch die neu gebildete Bi–Bi-Bindung reduzierte sich die Ladung beider Untereinheiten auf jeweils -2 .

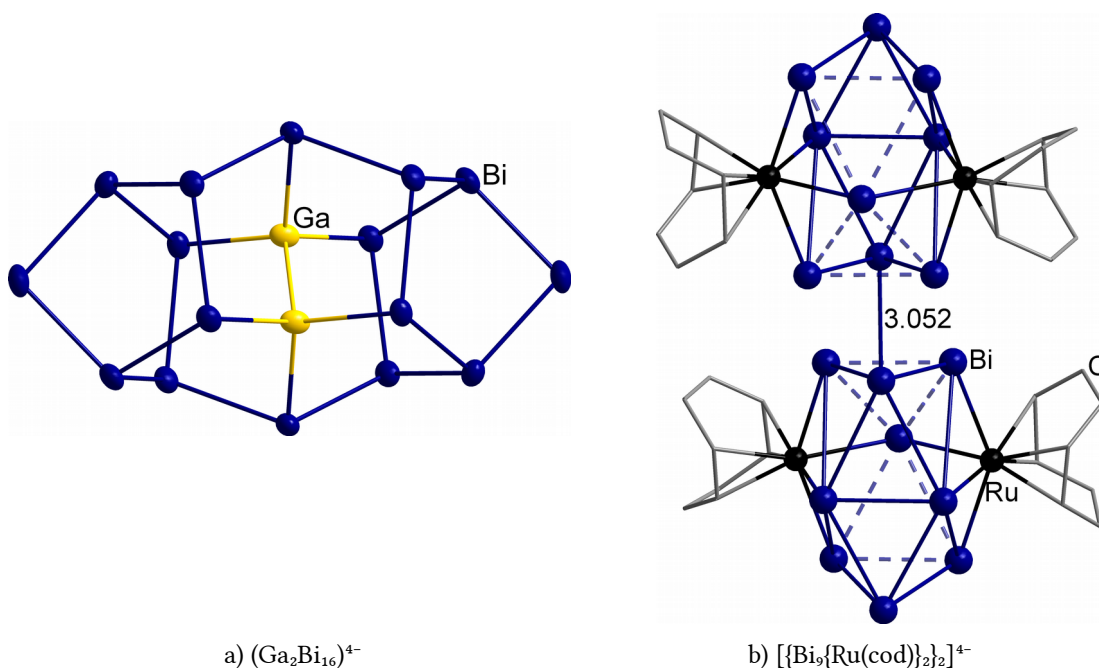


Abbildung 23: Ausschnitte aus den Kristallstrukturen, der von *Shangxin Wei* hergestellten Verbindungen. Gezeigt sind die Anionen $(Ga_2Bi_{16})^{4-}$ (in Ellipsoiddarstellung) (a) und $[\{Bi_9\{Ru(\text{cod})\}_2\}_2]^{4-}$ (aufgrund der geringen Datengüte in „ball-and-stick“-Darstellung) (b). H-Atome sind nicht dargestellt.

Shangxin Wei konnte in ihrer Arbeit zwei neue Clusteranionen beobachten. Zur Charakterisierung kamen neben Einkristallstrukturanalyse, Röntgenfluoreszenzspek-

5.1 Studies of the behavior of $K_5Ga_2Bi_4$ in the synthesis of heterometallic clusters.

troskopie, ESI-Massenspektrometrie und quantenchemische Methoden zum Einsatz, mit denen die experimentellen Beobachtungen erklärt werden konnten.

Eigener Anteil

Da *Shangxin Wei* vor Beginn der Masterarbeit nur eingeschränkte Erfahrung in chemischer Synthese vorzuweisen hatte, wurde mir von Prof. Dr. *Stefanie Dehnen* aufgetragen sie bei ihren Arbeiten zu unterstützen. Gemeinsam mit Prof. Dr. *Stefanie Dehnen* wählte ich das von ihr bearbeitete Thema aus, da abzusehen war, dass dies Potenzial für bisher unpublizierte Verbindungen barg.

Zu Beginn führte ich *Shangxin Wei* in die Verwendung von *Schlenk*-Linien und Handschuhkästen für das Arbeiten unter inerten Bedingungen ein. Den ersten Reaktionspartner bestimmte ich gemeinsam mit Dr. *Bastian Weinert*, der in der Vergangenheit ebenfalls Studien an dem Reaktionssystem K/Ga/Bi durchgeführt hatte. Nachdem die Kandidatin das erste Mal kristalline Reaktionsprodukte erhalten hatte, übernahm ich die Einkristallstrukturanalyse ihrer Verbindungen.

Die Einordnung ihrer Verbindungen in das Gesamtbild der *Zintl*-Chemie erarbeitete ich mit ihr gemeinsam und griff dabei auf meine bisherigen Erfahrungen und Kenntnisse zurück.

Gemeinsam mit den jeweiligen Service-Abteilungen führten wir Messungen von Röntgenfluoreszenzspektren und Massenspektren durch. DFT-Rechnungen wurden von mir unter Rücksprache mit Prof. Dr. *Stefanie Dehnen* durchgeführt. Im Prozess der Anfertigung der schriftlichen Arbeit beriet ich *Shangxin Wei* zum Aufbau ihrer Arbeit und leitete sie zur wissenschaftlich korrekten Darstellung ihrer Ergebnisse an.

Philipps-Universität Marburg

Master thesis

Studies of the behavior of $K_5Ga_2Bi_4$ in the
synthesis of heterometallic clusters

Functional Materials

Department of physics

Shangxin Wei

Born in Laibin (Guangxi), China

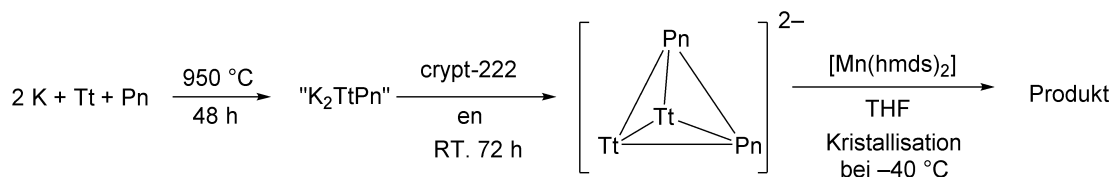
Submitted on 04.12.2019

5.2 Umsetzung von Mangan-hexamethyldisilazid mit binären, zu P_4 isoelektronischen *Zintl*-Anionen

Zitat: Umsetzung von Mangan-hexamethyldisilazid mit binären, zu P_4 isoelektronischen *Zintl*-Anionen. Bachelorarbeit zur Erlangung des Grades *Bachelor of Science*, angefertigt von *Andreas Schmidt* aus Bernshausen (Niedersachsen), Marburg 2019.

Zusammenfassung

Zweifach-koordinierte, monovalente $3d$ -Übergangsmetallkomplexe vereinen eine ungewöhnliche Koordinationsgeometrie mit einem für ein solches Übergangsmetall eher unüblichen Oxidationszustand. Dr. *Gunnar Werncke* setzte solche Verbindungen mit den bereits besprochenen binären, tetraedrischen *Zintl*-Anionen nach dem in Schema 1 gezeigten Verfahren um. Produkte waren unter anderem die in Abbildung 24a und b gezeigten $[\{Mn(hmds)\}_x(Sn_ySb_{9-y})]^{2-}$ -Anionen als $[K(crypt-222)]^+$ -Salze. *Andreas Schmidt* sollte im Rahmen seiner Bachelorarbeit diese Chemie auf das schwerere Homologenpaar Pb/Bi erweitern.



Schema 1: Allgemeine Syntheseroute zur Reaktion binärer tetraedrischer *Zintl*-Anionen mit $Mn(hmds)_2$.

Bei der von Dr. *Gunnar Werncke* durchgeführten Reaktion mit der Elementkombination Sn/Sb entstanden je nach Reaktionsbedingungen zwei verschiedene Verbindungen. Sehr kurze Reaktionszeiten erzwangen eine kinetische Kontrolle infolge derer das in Abbildung 24a gezeigte Monoaddukt entsteht, bei dem ein $\{Mn(hmds)\}$ -Fragment in das Gerüst eines neunatomigen Sn/Sb-Clusterkerns eingebaut wird. Verlängert man die Reaktionszeit, entsteht das in Abbildung 24b gezeigte, thermodynamische Diaddukt; bei beiden fehlt gegenüber dem Edukt ein hmds-Ligand, durch dessen Dissoziation aus dem Komplex die elektronische Situation ausbalanciert wurde. Bisher ist außer den Atomkoordinaten aus einer Einkristallstrukturanalyse nichts über diese Verbindungen bekannt. Während allerdings das Monoaddukt die Form eines verzerrten quadratischen Antiprismas annimmt, entspricht das Schweratomgerüst des Diaddukts

5.2 Umsetzung von Mangan-hexamethyldisilazid mit binären, zu P_4 isoelektronischen Zintl-Anionen

dem eines bekannten binären Anions. In dem in Abbildung 24c gezeigten $(\text{Sn}_3\text{Bi}_5)^{3-}$ -Anion^[171] wird genau dieselbe Topologie realisiert.

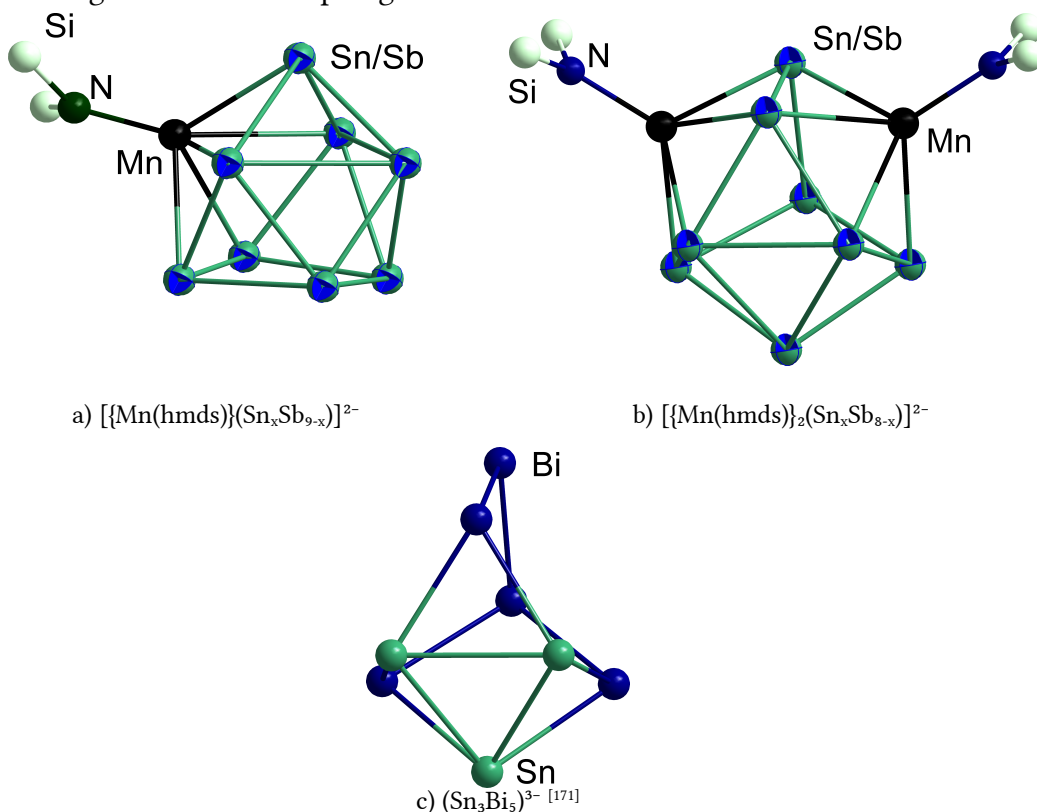


Abbildung 24: a) Molekülstruktur des Monoaddukts von $\{\text{Mn}(\text{hmds})\}^+$ an ein Sn/Sb-Gerüst
b) Molekülstruktur des entsprechenden Diaddukts, hierbei wurden die Methylgruppen an den Si-Atomen aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. c) im $(\text{Sn}_3\text{Bi}_5)^{3-}$ -Anion, besteht dieselbe Anordnung der Tt und Pn-Atome wie in b).

Andreas Schmidt begann seine Arbeit mit der Synthese von $[\text{K}(\text{crypt-222})](\text{Pb}_2\text{Bi}_2)$ -en und Umsetzungen dieser Verbindung mit $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$ nach dem Protokoll von Schema 1. Dies führte zur Isolation schwarzer stäbchenförmiger Kristalle. Eine Einkristallstrukturanalyse ergab als Summenformel $[\text{K}(\text{crypt-222})]_2[(\text{Pb}_x\text{Bi}_{8-x})\{\text{Mn}(\text{hmds})\}_2] \cdot \text{thf}$ und die in Abbildung 25 gezeigte Topologie des Anions. In der Kristallstruktur finden sich zwei Cluster-Einheiten in ungewöhnlich kleinem Abstand zueinander. Beide Cluster-Einheiten sind durch Inversionssymmetrie ineinander überführbar. Ihre Topologie entspricht der des bereits vorgestellten Diaddukts in $[\text{K}(\text{crypt-222})]_2[\{\text{Mn}(\text{hmds})\}_2(\text{Sn}_x\text{Sb}_{8-x})]$. Der geringe Abstand der beiden Einheiten im Kristall lässt auf eine Wechselwirkung der Cluster schließen. Die Länge der Diagonalen des zwischen den beiden Clustern aufgespannten Pb/Bi-Vierrings betragen $4,0200(29) \text{ \AA}$ (Pb/Bi1–Pb/Bi2') bzw. $5,569(3) \text{ \AA}$ (Pb/Bi2–Pb/Bi1'). Die Distanz der verbun-

5.2 Umsetzung von Mangan-hexamethyldisilazid mit binären, zu P_4 isoelektronischen Zintl-Anionen

denen Atome Pb/Bi1–Pb/Bi1' und Pb/Bi2–Pb/Bi2' von 3,6251(28) Å ist zu groß für eine echte kovalente Bindung, aber zu gering, als dass man sie ganz vernachlässigen könnte, weil sie kleiner ist, als die Summe der *van-der-Waals*-Radien der Pb/Bi-Atome von 4,04–4,14 Å.^{[172], [173]}

Im Detail bedarf es hier quantenchemischer Rechnungen, die sowohl relativistische Effekte möglichst vollständig berücksichtigen, als auch die ungepaarten Elektronen an den d^5 -Mn-Atomen entsprechend einbeziehen. Da dies sowohl hohe Kompetenz in diesem Bereich als auch beträchtliche Ressourcen erfordert, wurde dies für zukünftige Arbeiten/Kooperationen zurückgestellt.

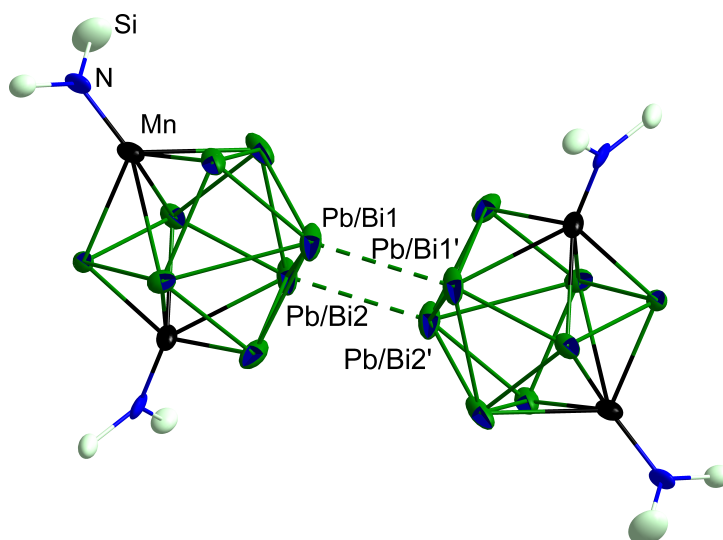


Abbildung 25: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[K(\text{crypt-222})]_2[(\text{Pb}_x\text{Bi}_{8-x})\{\text{Mn}(\text{hmds})\}_2] \cdot \text{thf}$. Gezeigt ist das Anion der Verbindung mit den zwei eng benachbarten Atomkäfigen. Die Auslenkungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Methyl-Gruppen des hmds-Restes nicht dargestellt.

Mit meiner Hilfe führte *Andreas Schmidt* außerdem röntgenfluoreszenzspektroskopische Messungen an Kristallen der Verbindung und ESI-MS-Untersuchungen an Lösungen der Kristalle durch. Die μ -RFA-Ergebnisse legen ein 1:1-Verhältnis von Pb und Bi-Atomen nahe, der K-Gehalt wurde allerdings massiv (fast um Faktor 2) zu hoch quantifiziert, ebenso der Mn-Gehalt (jeweils im Vergleich zu der aus der Einkristallstrukturanalyse erhaltenen Summenformel). Es bestehen daher Zweifel an der Richtigkeit der Messergebnisse, und eine Reevaluation mit anderen Methoden, wie beispielsweise REM-EDX, scheint geboten. Die Massenspektren von Lösungen der Kristalle in DMF zeigen eine Vielzahl von Signalen, entsprechend verschiedener Ionen der Zusammensetzung Bi_x ($x = 2\text{--}4, 6, 7, 10, 11$), $(\text{Bi}_2\text{Mn})^-$, $(\text{Bi}_3\text{Mn})^-$, $(\text{Bi}_4\text{Mn})^-$, und verschiedene

5.2 Umsetzung von Mangan-hexamethyldisilazid mit binären, zu P_4 isoelektronischen Zintl-Anionen

Fragmente $(\text{Pb}_3\text{Bi}_3)^-$, $(\text{Pb}_6\text{Bi}_3)^-$ und $(\text{Pb}_3\text{Bi}_5)^-$. All dies deutet auf eine starke Fragmentierung und Neuordnung unter den Bedingungen im Massenspektrometer hin und stellt keinen Nachweis für die Zusammensetzung der Verbindung dar.

Anschließende Versuche, Produkte aus Umsetzungen mit der Elementkombination Sn/Bi zu gewinnen, lieferten widersprüchliche Ergebnisse. Zwar fielen feste Produkte aus den Reaktionslösungen aus, deren Morphologie auf kristallinen Ursprung schließen ließen, jedoch waren diese röntgenamorph, und es konnte kein Rückschluss auf die Identität der Stoffe gezogen werden.

Zusammenfassend gelang Andreas Schmidt in seiner Arbeit die Synthese einer Verbindung mit einem neuen, von bekannten Verbindungen strukturell ableitbaren Clusternion. Ein dichter Kontakt zweier dieser Einheiten im Festkörper wirft Fragen auf und lässt Raum für zukünftige Arbeiten.

Eigener Anteil

Als von Prof. Dr. *Stefanie Dehnen* eingesetzter Betreuer der Bachelorarbeit von *Andreas Schmidt* oblag mir die fachliche Kontrolle des Anfertigungsprozesses. Die Thematik wurde aufgrund vielversprechender Versuche und vorläufiger Ergebnisse von Dr. *Gunnar Werncke* ausgewählt.

Zu meinen Aufgaben gehörte die Auswahl der zu verwendenden Edukte, Lösungsmittel und Reaktionsbedingungen, sowie die Kontrolle der Einhaltung der guten Arbeitspraxis, die insbesondere bei den verwendeten luft- und wasserempfindlichen Substanzen von großer Bedeutung war. Gemeinsam mit den jeweiligen Service-Abteilungen führten wir die Aufnahme von Röntgenfluoreszenzspektren und Massenspektren durch. Eine Einkristallstrukturanalyse wurde von mir an den von *Andreas Schmidt* hergestellten Kristallen durchgeführt. Erste DFT-Rechnungen an Anion-Fragmenten führte ich selbstständig bzw. unter Rücksprache mit Prof. Dr. *Stefanie Dehnen* durch.

Bezüglich der Anfertigung der schriftlichen Arbeit leitete ich *Andreas Schmidt* zur wissenschaftlich korrekten Darstellung seiner Ergebnisse an, revidierte sein Manuskript und gab ihm Hilfestellung in der sprachlichen Ausgestaltung.

Philipps-Universität Marburg
Fachbereich Chemie

**Umsetzung von
Mangan-hexamethyldisilazid mit
binären, zu P_4 isoelektronischen
Zintl-Anionen**

Bachelorarbeit
zur Erlangung des Grades
Bachelor of Science

angefertigt von
Andreas Schmidt
aus Bernshausen (Niedersachsen)

Marburg 2019

6 Zusammenfassungen

6.1 Zusammenfassung in deutscher Sprache

Ausgehend von Vorarbeiten zu Polybismutiden und den dabei gesammelten präparativen und konzeptionellen Erfahrungen wurde mit dieser Doktorarbeit ein Beitrag zu verschiedenen Bereichen der *Zintl*-Chemie geleistet. Dies betrifft sowohl die Erweiterung der Reihe der intermetalloiden Cluster mit Lanthanoiden auf die verwandten Actinoide, die Synthese einer Verbindung mit einem neuen heterometallischen Zn/Bi-Cluster und einer weiteren mit einem bisher unbekannten intermetalloiden Arsenid als auch die Synthese einer bisher unbekannten Phase im System K-Ge-As und deren umfassende materialwissenschaftliche Charakterisierung. Durch die Anleitung von Studenten in deren Bachelor-/Masterarbeiten konnten außerdem weitere neuartige intermetalloide Clusteranionen identifiziert und die ersten Pb/Bi-Clusteranionen mit organischer Funktionalität synthetisiert werden.

Umsetzungen mit U- und Th-Komplexen mit dem *Zintl*-Salz $[K(\text{crypt-222})]_2(\text{GaBi}_3) \cdot n$ oder dem etwas stärker reduzierten Feststoff $\text{K}_5\text{Ga}_2\text{Bi}_4$ führte zur Isolierung zweier neuartiger, isostruktureller $[\text{An}@\text{Bi}_{12}]$ -Cluster in den entsprechenden Verbindungen. Messungen physikalischer Eigenschaften – der Magnetisierung im Falle von $[K(\text{crypt-222})]_3[\text{U}@\text{Bi}_{12}] \cdot \text{tol} \cdot 1,5n$ und Röntgenphotoelektronenspektroskopie im Falle von $[K(\text{crypt-222})]_4[\text{Th}@\text{Bi}_{12}] \cdot \text{tol} \cdot 2n$ wurden an den Präparaten durchgeführt, um die außergewöhnlichen Bindungsverhältnisse in diesen Verbindungen zu eruieren. Diese Messungen und der Einsatz quantenchemischer Methoden komplementierten die von mir gemachten Beobachtungen und führten letztendlich zu einem Modell für den elektronischen und strukturellen Aufbau der intermetalloiden Cluster. Demnach unterscheidet sich das Bindungsgeschehen in den An-zentrierten Clustern signifikant von dem in verwandten Ln-zentrierten Anionen, da nur in ersteren *f*-Orbitale dafür herangezogen werden. Die neuen Cluster lassen sich gleichsam als eine neue Verbindungsklasse verstehen.

Aus Reaktionen von $\text{K}_5\text{Ga}_2\text{Bi}_4$ mit Diphenylzink konnte eine Verbindung mit dem ungewöhnlichen heterometallischen Cluster-Anion $[\text{K}_2\text{Zn}_{20}\text{Bi}_{16}]^{6-}$ isoliert werden. Des- sen Kern besteht aus einem $\{\text{Zn}_{12}\}$ -Fragment, das die größte metalloide Ansammlung von Zn-Atomen in einer molekularen Verbindung darstellt. Durch umfangreiche quantenchemische Studien wurde die außergewöhnliche Bindungssituationen innerhalb des Clusters eruiert.

Aus weiteren Umsetzungen von $\text{K}_5\text{Ga}_2\text{Bi}_4$ mit Übergangsmetallkomplexen konnten unter Mitwirkung von *Shangxin Wei* zwei Verbindungen mit den neuen Clustern

$(\text{Ga}_2\text{Bi}_{16})^{4-}$ und $[\{\{\text{Ru}(\text{cod})\}_2\text{Bi}_9\}_2]^{4-}$ erhalten werden. Beide Vertreter erinnern an bekannte Cluster, $(\text{Ga}_2\text{Bi}_{16})^{4-}$ ist isoelektronisch zum literaturbekannten $(\text{Ge}_4\text{Bi}_{14})^{4-}$ -Ion. Das Cluster-Dimer $[\{\{\text{Ru}(\text{cod})\}_2\text{Bi}_9\}_2]^{4-}$ ist ein oxidatives Kupplungsprodukt des bekannten $[\{\text{Ru}(\text{cod})\}_2\text{Bi}_9]^{3-}$ -Clusters. Diese Beispiele erweitern das Spektrum bekannter binärer *Zintl*-Anionen bzw. heterometallischer Cluster um je einen Vertreter.

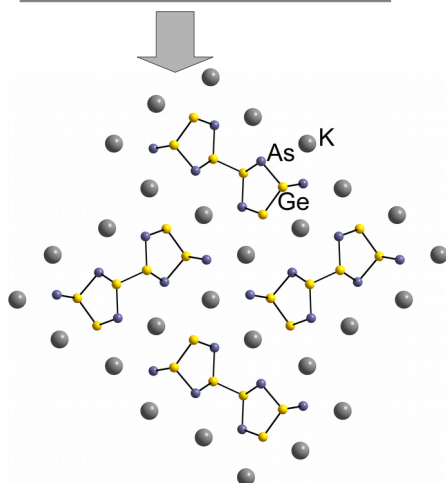
Bei Extraktionen ternärer Feststoffgemische, die durch eine Hochtemperaturreaktion von KAs und K mit Nb, erzeugt worden war, wurde eine Verbindung mit dem neuen intermetalloiden Cluster $[\text{Nb}@\text{As}_{11}]^{9-}$ dargestellt. Dieser weist einen Käfig aus drei an beiden Enden zusammengeführten As-Zickzackketten auf, die das zentrale Nb-Atom umgeben. Trotz Reproduktionen und ausgiebiger experimenteller und quantenchemischer Studien ließ sich bisher allerdings nicht klären, warum in der Verbindung nur zwei Gegenionen gefunden werden können. Die intuitive Ladungszuordnung von -4 , die auch mit berechneten Strukturparametern von $[\text{Nb}@\text{As}_{11}]^{4-}$ in Einklang stehen würde, ist somit ausgeschlossen. Vorläufig wurde die niedrigere Ladung von -2 auf eine ungewöhnliche Protonierung der Cluster in der Verbindung zurückgeführt, was auch per IR-Spektroskopie und massenspektrometrisch belegt wurde. Einzig die DFT-Rechnungen können diese Situation nicht reproduzieren, weswegen die Studie noch nicht als abgeschlossen einzustufen ist. Es ist allerdings festzuhalten, dass $[\text{Nb}@\text{As}_{11}]^{9-}$ eine bislang unbekannte strukturelle Variante in der noch kleinen Gruppe intermetalloider Arsenidcluster darstellt, die nicht zuletzt deshalb bemerkenswert ist, weil es sich um die erste endohedrale Struktur mit einer 11-atomigen Clusterhülle handelt.

Explorative Hochtemperatur-Festkörpersynthesen im System K-Ge-As eröffneten den Zugang zu einer neuen Verbindung mit der Zusammensetzung $\text{K}_2\text{Ge}_3\text{As}_3$. Die Verbindung konnte isoliert und eine Aufreinigungsmethode gefunden werden, so dass diese nun phasenrein und in hoher Ausbeute darstellbar ist. Nach visueller Begutachtung und experimenteller Bestimmung der Zusammensetzung und Struktur folgten umfassende materialwissenschaftliche Untersuchungen. Auf diese Weise sollten die Eigenschaften der Verbindung eingehend studiert werden, was durch quantenchemische Untersuchungen komplementiert wurden. Demzufolge handelt es sich um eine Verbindung mit einer relativ kleinen Bandlücke von 1,4 eV und eine gemischten Ionen/Elektronen-Leitfähigkeit. Der außergewöhnliche, Faden-artige Habitus der einkristallinen Verbindung konnte mit der Kristallstruktur korreliert werden, die auf einer eindimensionalen Anionensubstruktur basiert. Mittels Ultraschall-Behandlung war es möglich, die kristallinen Fasern in Einzelstränge von *ca.* 0,5 nm Durchmesser weiter aufzuspalten. Diese Arbeit erweitert das Spektrum bekannter Spezies im System K-Ge-As um einen neuen Vertreter und legt die Grundlage für weitere materialwissenschaftliche Untersuchungen an dieser Verbindungsklasse.

6.1 Zusammenfassung in deutscher Sprache

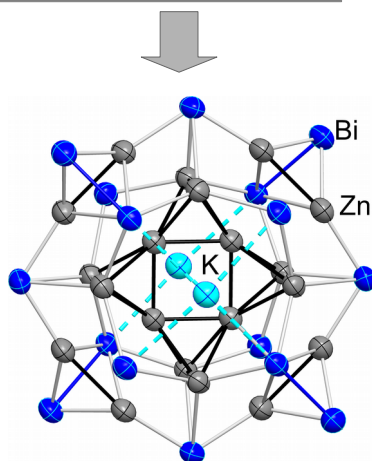
Ein ungewöhnlicher, heterometallischer Cluster, $[(\text{Pb}_x\text{Bi}_{8-x})\{\text{Mn}(\text{hmds})\}_2]^{2-}$ konnte nach Umsetzungen mit dem Metallkomplex $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$ erhalten werden. Dieser ist vergleichbar mit vorher durch Dr. *Gunnar Werncke* hergestellte Verbindungen mit dem $[(\text{Sn}_x\text{Sb}_{8-x})\{\text{Mn}(\text{hmds})\}_2]^{2-}$ -Cluster. Allerdings besteht bei dem erstmals durch *Andreas Schmidt* hergestellten Cluster mit einer ternären Pb/Bi/Mn-Hülle im Festkörper ein dichter Kontakt zwischen zwei Clustereinheiten, die sich so nah kommen, dass von einer Wechselwirkung ausgegangen werden muss. Spektroskopische und spektrometrische Untersuchungen konnten die Ursache des Kontakts nicht abschließend aufklären, so dass hier noch Raum für zukünftige Arbeiten besteht.

Synthese von $\text{K}_2\text{Ge}_3\text{As}_3$
aus den Elementen



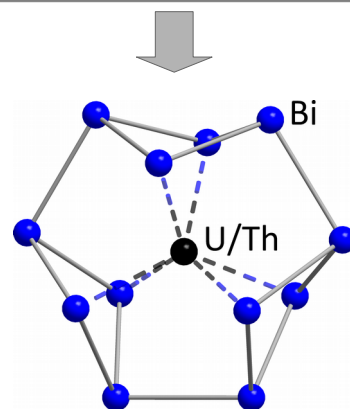
$\text{K}_2\text{Ge}_3\text{As}_3$

Umsetzung von
 $\text{K}_5\text{Ga}_2\text{Bi}_4$ mit $\text{Zn}(\text{Ph})_2$



$[\text{Zn}_{20}\text{Bi}_{16}\text{K}_2]^{6-}$

Umsetzung von
 $\text{K}_5\text{Ga}_2\text{Bi}_4$ mit $[\text{An}(\text{Cp}^\#)_3]$
und $[\text{An}(\text{Cp}^\#)_3\text{Cl}]$



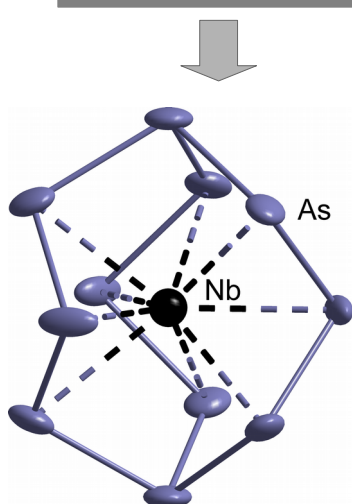
$[\text{K}(\text{crypt-222})]_3[\text{U}@\text{Bi}_{12}] \cdot 1,5\text{en} \cdot \text{tol}$
 $[\text{K}(\text{crypt-222})]_4[\text{Th}@\text{Bi}_{12}] \cdot 2\text{en} \cdot \text{tol}$

Neue Verbindung im System
K-Ge-As mit 1D-Anionen-
Substruktur

Cluster mit den
meisten Zn- und den
meisten Bi-Atomen

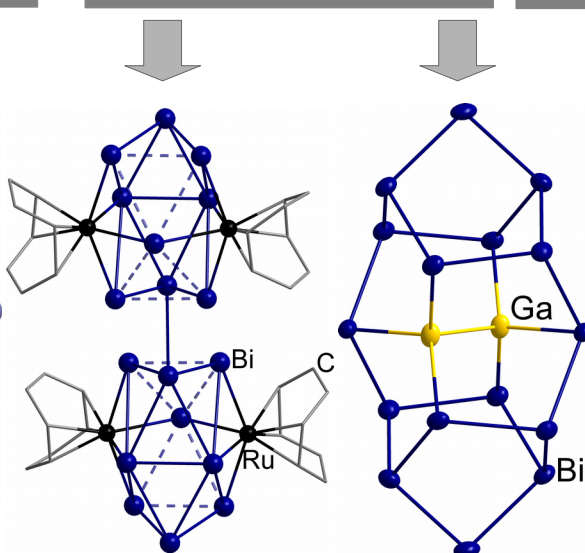
Erste An-zentrierte
intermetalloide Cluster

Extraktion ternärer
Gemische K, As, Nb



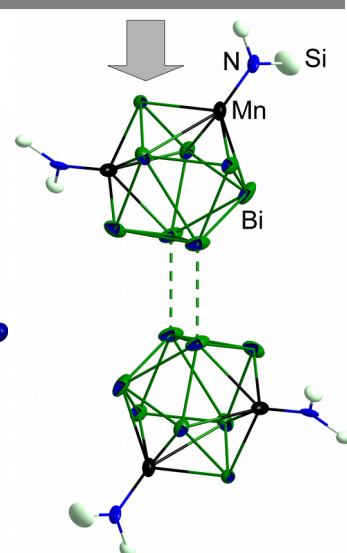
$[\text{Nb}@\text{As}_{11}\text{H}_x]^{2-}$

Umsetzungen von
 $\text{K}_5\text{Ga}_2\text{Bi}_4$ und
 $[\text{K}(\text{crypt-222})]_3(\text{GaBi}_3) \cdot \text{en}$



$[\text{Bi}_9\{\text{Ru}(\text{cod})\}_2]^{2-}$

Umsetzung von
 $[\text{K}(\text{crypt-222})]_3(\text{GaBi}_3) \cdot \text{en}$
mit $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$



$(\text{Ga}_2\text{Bi}_{16})^{4-}$ $[(\text{Pb}_x\text{Bi}_{8-x})\{\text{Mn}(\text{hmds})_2\}_2]^{2-}$

Intermetalloider
As-Cluster
mit ungewöhn-
licher Architektur

Oxidatives Kupp-
lungsprodukt zweier
intermetalloider
Cluster

Großes Polybismutid
und binäres Anion
mit den meisten
Bi-Atomen

Ternärer hetero-
metallischer Cluster
mit organischer
Funktionalität

6.2 Zusammenfassung in englischer Sprache

This doctoral thesis covers several aspects of *Zintl*-chemistry. This concerns the extension of the series of intermetalloid Ln-clusters onto the related actinoids, the synthesis of a compound containing a novel, oblate Zn/Bi-cluster with an intermetalloid Zn-core and one with a never observed intermetalloid arsenide as well as the phase-pure preparation of a new compound in the K-Ge-As-system. By supervision of students in their respective bachelor and master programs two more so far unprecedented heterometallic clusters and one binary *Zintl*-Anion were characterized and investigated further.

The reactions of U- and Th-complexes with the salt $[\text{K}(\text{crypt-222})]_2(\text{GaBi}_3) \cdot \text{n}$ or the slightly more reduced solid $\text{K}_5\text{Ga}_2\text{Bi}_4$ led to the isolation of two novel, isostructural $[\text{An}@\text{Bi}_{12}]$ -clusters in their corresponding compounds. The extraordinary bonding features in these compounds were examined using magnetization measurements and quantum chemical calculations. These measurements and the use of quantum theory led to a model for the electronic situation as well as the structural composition of these clusters.

By reacting $\text{K}_5\text{Ga}_2\text{Bi}_4$ with diphenyl zinc, a compound with the unique heterometallic cluster-Anion $[\text{K}_2\text{Zn}_{20}\text{Bi}_{16}]^{6-}$ was isolated. Its core consists of a $\{\text{Zn}_{12}\}$ -fragment, which represents the biggest intermetalloid agglomeration of Zn-atoms in a molecular compound to date. By employing extensive quantum chemical studies the extraordinary bonding features were elucidated and the intermetalloid character of the involved Zn-atoms confirmed.

Further reactions of $\text{K}_5\text{Ga}_2\text{Bi}_4$ with transition metal complexes done by *Shangxin Wei* led to the synthesis of compounds with two new clusters, $(\text{Ga}_2\text{Bi}_{16})^{4-}$ and $[\{\{\text{Ru}(\text{cod})\}_2\text{Bi}_9\}_2]^{4-}$ respectively. Both are related to published clusters, $(\text{Ga}_2\text{Bi}_{16})^{4-}$ being isoelectronic to the known $(\text{Ge}_4\text{Bi}_{14})^{4-}$ -ion and the cluster-dimer $[\{\{\text{Ru}(\text{cod})\}_2\text{Bi}_9\}_2]^{4-}$ can be described as the product of oxidative coupling of two $[\{\text{Ru}(\text{cod})\}_2\text{Bi}_9]^{3-}$ units. These examples expand the spectrum of known binary *Zintl* ions and heterometallic clusters by adding one new representative to each field.

By extracting ternary solid mixtures with KAs, K and Nb from high temperature syntheses, a new compound with the intermetalloid cluster $[\text{Nb}@\text{As}_{11}]^{9-}$ was prepared. It contains a cage of three As zigzag-chains which are fused together at the ends of each and encase the endohedral Nb-Atom. Despite extensive experimental as well as quantum chemical studies it was not possible to elucidate the presence of just two counter ions in the compound while the intuitive assignment of the cluster charge would be -4 thus requiring four counter ions. Temporarily, the low cluster charge was founded upon an unusual protonation pattern of the cluster in the compound, which

was confirmed by infrared-spectroscopy and a mass spectrum of a solution of the crystals. However, the DFT-calculations are not able to reproduce this situation which is why this study is not yet completed.

By exploratory high temperature syntheses in the system K-Ge-As a new compound of the composition $\text{K}_2\text{Ge}_3\text{As}_3$ was found and using a purification method, a protocol for phase pure synthesis could be established. Besides experimental determination of composition and structure of the compound, material properties were thoroughly investigated. The substance is a semiconductor with a relatively small band gap of 1.4 eV and a mixed ionic/electronic conductivity behavior. The extraordinary, thread-like appearance of the single crystalline substance was related to its crystal structure which contains a one-dimensional anionic substructure. By using ultrasound treatment, the crystalline fibers could be spliced into single strands with around 0.5 nm in diameter. With this work the spectrum of known species in the K-Ge-As-System was expanded by one representative and the foundation for further investigations in this compound class was established.

A unique, heterometallic cluster $[(\text{Pb}_x\text{Bi}_{8-x})\{\text{Mn}(\text{hmds})\}_2]^{2-}$ was obtained after reactions using the metal complex $[\text{Mn}(\text{hmds})_2]$. The cluster is similar to $[(\text{Sn}_x\text{Sb}_{8-x})\{\text{Mn}(\text{hmds})\}_2]^{2-}$ prepared earlier by Dr. *Gunnar Werncke*. In difference to this one, in the compound first prepared by *Andreas Schmidt* containing a ternary Pb/Bi/Mn cluster shell two cluster units are in close proximity to each other. However, the distance is rather long for a covalent bond, therefore additional spectroscopic investigations and quantum theory should be employed in the future in order to establish a model explaining the short distance between the two clusters in the solid.

7 Literaturverzeichnis

- [1] A. Joannis, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1891**, 113, 795–798.
- [2] C. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.* **1907**, 29, 1557–1571.
- [3] E. Zintl, J. Goubeau, W. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem. Abt. A* **1931**, 154, 1.
- [4] E. Zintl, H. Kaiser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1933**, 211, 113–131.
- [5] F. Laves, *Z. Naturwissenschaften* **1941**, 29, 244–255.
- [6] D. Kummer, L. Diehl, *Angew. Chem.* **1970**, 82, 881–882.
- [7] L. Diehl, K. Khodadadeh, D. Kummer, J. Strähle, *Chem. Ber.* **1976**, 109, 3404–3418.
- [8] J. D. Corbett, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 383–397.
- [9] R. J. Wilson, N. Lichtenberger, B. Weinert, S. Dehnen, *Chem. Rev.* **2019**, 119, 8506–8554.
- [10] J. Zhang, L. Song, S. H. Pedersen, H. Yin, L. T. Hung, B. Brummerstedt Iversen, *Nat. Commun.* **2017**, 8, 13 901.
- [11] L. Deakin, R. Lam, F. Marsiglio, A. Mar, *J. Alloy. Comp.* **2002**, 338, 69–72.
- [12] J. Y. Chan, S. M. Kauzlarich, P. Klavins, R. N. Shelton, D. J. Webb, *Chem. Mater.* **1997**, 912, 3132–3135.
- [13] A. M. Goforth, P. Klavins, J. C. Fetting, S. M. Kauzlarich, *Inorg. Chem.* **2008**, 4723, 11 048–11 056.
- [14] A. M. Guloy, R. Ramlau, Z. Tang, W. Schnelle, M. Baitinger, Y. Grin, *Nature* **2006**, 443, 320–323.
- [15] B. Eisenmann, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **1974**, 29b, 460–463.
- [16] E. Zintl, *Angew. Chem.* **1939**, 52, 1–6.
- [17] W. Klemm, E. Busmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, 319, 297–311.
- [18] V. Manriquez, W. Hönle, H. G. Von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 539, 95–109.
- [19] R. S. P. Turbervill, J. M. Goicoechea, *Chem. Rev.* **2014**, 114, 10 807–10 828.
- [20] W. Hönle, H. G. Von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 440, 171–182.
- [21] K. Wade, *J. Chem. Soc. D.*, **1971**, 792–793.
- [22] D. M. P. Mingos, *Nature Phys. Sci.* **1972**, 236, 99–102.
- [23] P. A. Edwards, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 903–907.

- [24] C. H. E. Belin, J. D. Corbett, A. Cisar, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7163-7169.
- [25] F. Zürcher, R. Nesper, S. Hoffmann, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2211-2219.
- [26] H. Schäfer, B. Eisenmann, W. Müller, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 742-760.
- [27] D. E. Sands, D. H. Wood, W. J. Ramsey, *Acta crystallogr. [Copenhagen]* **1964**, *17*, 986.
- [28] L. Xu, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5383-5389.
- [29] T. Goebel, Y. Prots, F. Haarmann, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **2008**, *223*, 187-188.
- [30] H. G. von Schnering, M. Schwarz, J.-H. Chang, K. Peters, E.-M. Peters, R. Nesper, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **2005**, *220*, 525-527.
- [31] R. E. Marsh, D. P. Shoemaker, *Acta Cryst.* **1953**, *6*, 197-205.
- [32] I. F. Hewaidy, E. Busmann, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, *328*, 283-293.
- [33] C. Röhr, *Z. Naturforsch. B* **1995**, *50*, 802-808.
- [34] C. Hoch, M. Wendorff, C. Röhr, *J. Alloys Compd.* **2003**, *361*, 206-221.
- [35] V. Quéneau, E. Todorov, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3263-3264.
- [36] W. Carrillo-Cabrera, R. Cardoso Gil, M. Somer, Ö. Persil, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 601-608.
- [37] M. Waibel, F. Kraus, S. Scharfe, B. Wahl, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6611-6615.
- [38] M. Somer, M. Hartweg, K. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **1991**, *195*, 103.
- [39] F. Gascoin, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5177-5181.
- [40] F. Gascoin, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10 251-10 252.
- [41] W. J. Evans, S. L. Gonzales, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9880-9882.
- [42] G. Gnutzmann, F. Wilhelm Dorn, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, *309*, 210-225.
- [43] G. Brauer, E. Zintl, *Z. Phys. Chem. Abt. B* **1937**, *37*, 323-352.
- [44] D. E. Sands, D. H. Woods, W. J. Ramsey, *Acta Cryst.* **1963**, *16*, 316.
- [45] H. G. von Schnering, W. Höhle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *456*, 194-206.

- [46] F. Emmerling, C. Röhr, *Z. Naturforsch. B.* **2002**, 57, 963.
- [47] E. Busmann, S. Lohmeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, 312, 53–59.
- [48] F. Emmerling, N. Längin, D. Petri, M. Kroeker, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 171–178.
- [49] S. Ponou, N. Müller, T. F. Fässler, U. Häussermann, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 7423–7430.
- [50] A. Cisar, J. D. Corbett, B. Van Eck, J. L. Dye, herausgegeben von S. L. Holt, Jr., *Inorg. Syn.* **1983**, 22, 151–155.
- [51] C. Hirschle, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1992–1998.
- [52] L. G. Perla, A. G. Oliver, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 872–875.
- [53] H. G. von Schnering, M. Somer, G. Kliche, W. Höhle, T. Meyer, J. Wolf, L. Ohse, P. B. Kempa, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 601, 13–30.
- [54] B. Weinert, A. R. Eulenstein, R. Ababei, S. Dehnen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 4704–4708.
- [55] N. Lichtenberger, Y. Franzke, W. Massa, F. Weigend, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 12022–12030.
- [56] E. Rönnebro, J. Yin, A. Kitano, M. Wada, Sakai T., *Solid State Ionics* **2005**, 176, 2749–2757.
- [57] A. El Maslout, J.P. Motte, C. Gleitzer, *J. Solid State Chem.* **1973**, 7, 250–254.
- [58] R. Juza, H. H. Weber, E. Meyer-Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1953**, 273, 48–64.
- [59] R. Juza, W. Schulz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1954**, 275, 65–78.
- [60] B. Eisenmann, J. Klein, M. Somer, *Z. Kristallogr.* **1991**, 197, 263–264.
- [61] B. Eisenmann, J. Klein, M. Somer, *Z. Kristallogr.* **1991**, 197, 273–274.
- [62] B. Eisenmann, J. Klein, M. Somer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 87–88.
- [63] K. Mayer, J. V. Dums, W. Klein, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 15159–15163.
- [64] B. Eisenmann, J. Klein, *Z. Naturforsch. B* **1988**, 43, 69–71.
- [65] B. Eisenmann, M. Somer, *Z. Naturforsch. B* **1985**, 40, 886–890.
- [66] B. Eisenmann, M. Somer, *Z. Naturforsch. B* **1985**, 40, 886–890.
- [67] B. Eisenmann, J. Klein, *Z. Kristallogr.* **1991**, 196, 213–229.

- [68] B. Eisenmann, J. Klein, *Z. Naturforsch. B* **1988**, 43, 1156–1160.
- [69] M. Asbrand, B. Eisenmann, H. Engelhardt, U. Roessler, *Z. Naturforsch. B* **1998**, 53, 405–410.
- [70] B. Eisenmann, J. Klein, *J. Less-Common Met.* **1991**, 175, 109–117.
- [71] S. Burtzloff, M. Hołyńska, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 1691–1693.
- [72] B. Eisenmann, M. Somer, *Z. Naturforsch. B* **1984**, 39, 736–738.
- [73] M. Asbrand, B. Eisenmann, *Z. Naturforsch. B* **1993**, 48, 452–456.
- [74] M. T. Klem, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 5501–5504.
- [75] K.-H. Lii, R. C. Haushalter, *J. Solid State Chem* **1987**, 67, 374–378.
- [76] J. Klein, B. Eisenmann, *Mat. Res. Bull.* **1988**, 23, 587–594.
- [77] B. Eisenmann, J. Klein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 598/599, 93–102.
- [78] M. Asbrand, B. Eisenmann, J. Klein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 576–582.
- [79] M. Asbrand, B. Eisenmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 561–564.
- [80] M. Asbrand, B. Eisenmann, *Z. Kristallogr.* **1992**, 198, 283–284.
- [81] M. Asbrand, B. Eisenmann, *Z. Kristallogr.* **1992**, 198, 309–310.
- [82] T. F. Fässler, C. Kronseder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 624, 561–568.
- [83] M. Khatun, A. Mar, *Z. Naturforsch. B* **2016**, 71, 375–380.
- [84] M. Khatun, S. S. Stoyko, A. Mar, *J. Solid State Chem.* **2016**, 238, 229–235.
- [85] K. Feng, W. Yin, R. He, Z. Lin, S. Jin, J. Yao, P. Fu, Y. Wu, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 484–489.
- [86] H. Stöhr, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1940**, 244, 205–223.
- [87] K. Schubert, E. Dörre, E. Günzel, *Naturwiss.* **1954**, 41, 448.
- [88] J. H. Bryden, *Acta Cryst.* **1962**, 15, 167–171.
- [89] W. M. Hurng, J. D. Corbett, S. L. Wang, R. A. Jacobson, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 2392–2395.
- [90] J. D. Corbett, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 682–704.
- [91] A. Ecker, E. Weckert, H. Schnöckel, *Nature* **1997**, 387, 379–381.
- [92] D. M. Lema, K. S. Shim, *Tetrahedron Lett.* **1961**, 2, 368–372.
- [93] K. Wiesler, K. Brandl, A. Fleischmann, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 508–512.

- [94] M. Neumeier, F. Fendt, S. Gärtner, C. Koch, T. Gartner, N. Korber, R. M. Gschwind, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 4483–4486.
- [95] C. B. Benda, T. Henneberger, W. Klein, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, 643, 146–148.
- [96] C. Lorenz, S. Gärtner, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, 643, 141–145.
- [97] M. Waibel, T. Henneberger, L.-A. Jantke, T. F. Fässler, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 8676–8678.
- [98] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 6860–6861.
- [99] C. Suchentrunk, N. Korber, *New J. Chem.* **2006**, 30, 1737–1739.
- [100] C. Downie, J.-G. Mao, A. M. Guloy, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 4721–4725.
- [101] R. C. Burns, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 1489–1492.
- [102] J. Campbell, D. A. Dixon, H. P. A. Mercier, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5798–5809.
- [103] L. Xu, S. Bobev, J. El-Bahraoui, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 1838–1839.
- [104] S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 770–774.
- [105] A. Cisar, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 2482–2487.
- [106] T. Hanauer, F. Kraus, M. Reil, N. Korber, *Monatsh. Chem.* **2006**, 137, 147–156.
- [107] L. G. Perla, A. G. Oliver, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 872–875.
- [108] F. Kraus, N. Korber, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 5945–5959.
- [109] T. Hanauer, M. Grothe, M. Reil, N. Korber, *Helv. Chim. Acta* **2005**, 88, 950–961.
- [110] M. Somer, W. Höhle, H. G. von Schnering, *Z. Naturforsch. B.* **1989**, 44, 296.
- [111] F. Mutzbauer, N. Korber, *Acta Cryst.* **2011**, E67, 1551.
- [112] D. Knettel, M. Reil, N. Korber, *Z. Naturforsch. B.* **2001**, 56, 965–969.
- [113] C. H. E. Belin, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6036–6040.
- [114] U. Bolle, W. Tremel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1992**, 91–93.
- [115] S. Mitzinger, J. Bandemehr, K. Reiter, J. S. McIndoe, X. Xie, F. Weigend, J. F. Corrigan, S. Dehnen, *Chem. Commun.* **2018**, 54, 1421–1424.
- [116] A. R. Eulenstein, S. Mitzinger, S. Dehnen, *Unveröffentlichte Ergebnisse*.

- [117] S. Mitzinger, L. Broeckaert, W. Massa, F. Weigend, S. Dehnen, *Nat. Commun.* **2016**, 7, 10 480–10 490.
- [118] R. J. Wilson, L. Broeckaert, F. Spitzer, F. Weigend, S. Dehnen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 11 775–11 780.
- [119] F. Lips, I. Schellenberg, R. Pöttgen, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 12 968–12 973.
- [120] F. Lips, M. Raupach, W. Massa, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, 637, 859–863.
- [121] S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 3286–3290.
- [122] U. Friedrich, M. Neumeier, C. Koch, N. Korber, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 10 544–10 546.
- [123] S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 979–981.
- [124] R. Ababei, J. Heine, M. Hołyńska, G. Thiele, B. Weinert, X. Xie, F. Weigend, S. Dehnen, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 11 295–11 297.
- [125] N. Lichtenberger, N. Spang, A. Eichhöfer, S. Dehnen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 13 253–13 258.
- [126] F. Lips, S. Dehnen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 6435–6438.
- [127] M. M. Gillett-Kunnath, A. G. Oliver, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 6560–6562.
- [128] R. C. Haushalter, B. W. Eichhorn, A. L. Rheingold, S. J. Geib, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1988**, 1027–1028.
- [129] U. Friedrich, M. Neumeier, C. Koch, N. Korber, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 10 544–10 546.
- [130] R. J. Wilson, S. Dehnen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 3098–3102.
- [131] S. Scharfe, F. Kraus, S. Stegmaier, A. Schier, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 3630–3670.
- [132] A. Purath, R. Köppe, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2926–2928.
- [133] E. N. Esenturk, J. Fetting, Y. F. Lam, B. Eichhorn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2132–2134.
- [134] T. F. Fässler, S. D. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6242–6247.

- [135] C. Döring, A.-M. Dietel, M. V. Butovskii, V. Bezugly, F. R. Wagner, R. Kempe, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10 679–10 683.
- [136] S. Scharfe, T. F. Fässler, S. Stegmaier, S. D. Hoffmann, K. Ruhland, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4479–4483.
- [137] E. N. Esenturk, J. Fettingner, B. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9178–9186.
- [138] A. Spiekermann, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3459–3462.
- [139] M. M. Bentlohner, C. Fischer, T. F. Fässler, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 9841–9843.
- [140] C. Liu, I. A. Popov, L.-J. Li, N. Li, A. I. Boldyrev, Z.-M. Sun, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 699–705.
- [141] F. S. Kocak, P. Zavalij, Y. F. Lam, B. W. Eichhorn, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3515–3520.
- [142] Z. M. Sun, H. Xiao, J. Li, L. S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9560–9561.
- [143] E. N. Esenturk, J. C. Fettingner, B. W. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12–13.
- [144] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7676–7677.
- [145] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4026–4028.
- [146] J. Q. Wang, S. Stegmaier, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1998–2002.
- [147] B. Zhou, M. S. Denning, D. L. Kays, J. M. Goicoechea, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2802–2803.
- [148] G. Espinoza-Quintero, J. C. Duckworth, W. K. Myers, J. E. McGrady, J. M. Goicoechea, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1210–1213.
- [149] X. Min, I. A. Popov, F.-X. Pan, L.-J. Li, E. Matito, Z.-M. Sun, L.-S. Wang, A. I. Boldyrev, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5531–5535.
- [150] M. J. Moses, J. C. Fettingner, B. W. Eichhorn, *Science* **2003**, *300*, 778–780.
- [151] Y. Wang, M. Moses-DeBusk, L. Stevens, J. Hu, P. Zavalij, K. Bowen, B. I. Dunlap, E. R. Glaser, B. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 619–622.
- [152] H.-G. von Schnering, J. Wolf, D. Weber, R. Ramirez, T. Meyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 353–354.

- [153] B. W. Eichhorn, S. P. Mattamana, D. R. Gardner, J. C. Fetting, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9708–9709.
- [154] B. Kesanli, J. Fetting, B. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7367–7376.
- [155] B. Kesanli, J. Fetting, B. Scott, B. Eichhorn, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3840–3846.
- [156] K. H. Whitmire, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *376*, 114–195.
- [157] B. Zhou, J. M. Goicoechea, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11 145–11 150.
- [158] N. Lichtenberger, W. Massa, S. Dehnen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 3222–3226.
- [159] J. Klein, B. Eisenmann, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 1156–1160.
- [160] N. Lichtenberger, N. Spang, A. Eichhöfer, S. Dehnen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 13 253–13 258.
- [161] Y. Wang, P. Zavalij, B. Eichhorn, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 11 600–11 602.
- [162] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5147–5150.
- [163] B. Weinert, S. Dehnen, *Struct. Bond.* **2017**, *174*, 99–134.
- [164] J. Heine, B. Weinert, S. Dehnen, *Nachr. Chem.* **2014**, *62*, 753–758.
- [165] B. Weinert, F. Müller, K. Harms, S. Dehnen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11 979–1198.
- [166] B. Weinert, F. Weigend, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 13 589–1359.
- [167] N. Lichtenberger, R. J. Wilson, A. R. Eulenstein, W. Massa, R. Clérac, F. Weigend, S. Dehnen, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9033–9036.
- [168] B. Eisenmann, J. Klein, *J. Less-Common Met.* **1991**, *175*, 109–117.
- [169] F. Emmerling, C. Röhr, *Z. Naturforsch. B* **2014**, *57*, 963–975.
- [170] L. Guggolz, *Dissertation, Marburg*, 2019.
- [171] U. Friedrich, N. Korber, *ChemistryOpen* **2016**, *5*, 306–310.
- [172] M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5806–5812.
- [173] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.

A Publikationsliste

Publikationen in Fachzeitschriften

1. A. R. Eulenstein, D. Bogdanovski, H. Reinhardt, V. Miß, B. Roling, N. Hampp, R. Dronskowski, S. Dehnen, *Chem. Mat.* **2019**, 31, 8839–8849.*
2. N. Lichtenberger,[†] R. J. Wilson,[†] A. R. Eulenstein,[†] W. Massa, R. Clérac, F. Weigend, S. Dehnen, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 9033–9036.*
3. B. Weinert, A. R. Eulenstein, R. Ababei, S. Dehnen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 4704–4708.

Mit * gekennzeichnete Publikationen sind Gegenstand dieser Dissertationsschrift.

[†] Die Autoren haben zu gleichen Teilen an der Publikation mitgewirkt (geteilte Erstautorenschaft).

B Lebenslauf

Zum Schutz personenbezogener Daten wurde der Lebenslauf aus der öffentlich zugänglichen Version dieser Dissertationsschrift entfernt.

The CV has been removed from the publicly available version of this document for the protection of personal data.

C Zusatzinformationen der Publikationen

Inhalt

C.1 Main Group Metal-Actinide Magnetic Coupling and Structural Response Upon U^{4+} Inclusion Into Bi, Tl/Bi, or Pb/Bi Cages	Seiten 126-149
C.2 $K_2Ge_3As_3$: A Narrow Band-Gap Zintl Phase with One-Dimensional Substructure $\infty_1 \{ (Ge_3As_3) \}^{2-}$	Seiten 150-160

Atomkoordinaten und anisotrope Auslenkungsparameter aus den Kristallstrukturen der in 3.1 und 3.2 besprochenen Verbindungen sind aufgrund der Fülle an Daten in elektronischer Form auf CD der Arbeit beigelegt.

Supporting Information

Main Group Metal–Actinide Magnetic Coupling and Structural Response Upon U⁴⁺ Inclusion Into Bi, Tl/Bi, or Pb/Bi Cages

Niels Lichtenberger,[†] Robert J. Wilson,[†] Armin R. Eulenstein,[†] Werner Massa,[†] Rodolphe Clérac,^{◇,∅} Florian Weigend,^{‡,§} and Stefanie Dehnen^{*,†}

[†] *Fachbereich Chemie und Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften (WZMW), Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, 35043 Marburg, Germany.*

[‡] *Institut für Physikalische Chemie, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Fritz-Haber-Weg 2, 76131 Karlsruhe, Germany.*

[§] *Institut für Nanotechnologie, Karlsruher Institut für Technologie, Hermann-von-Helmholtz Platz 1, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany.*

[◇] *CNRS, CRPP, UPR 8641, F-33600 Pessac, France.*

[∅] *Univ. Bordeaux, CRPP, UPR 8641, F-33600 Pessac, France.*

Contents

1. Synthesis Details	S3
1.1. General	S3
1.2. Characterization of the used Precursors [UCp [#] ₃] and [UCp [#] ₃ Cl].....	S3
1.3. Syntheses	S5
1.3.1. Synthesis of [K(crypt-222)] ₃ [U@Bi ₁₂]·tol·1.5en (1).....	S5
1.3.2. Synthesis of [K(crypt-222)] ₂ [K(crypt-222)(en)][U@Tl ₂ Bi ₁₁]·tol (2).....	S5
1.3.3. Synthesis of [K(crypt-222)] ₃ [U@Pb ₇ Bi ₇] _{0.660} [U@Pb ₄ Bi ₉] _{0.340} ·2tol (3)	S5
2. Single Crystal X-ray Diffraction	S6
2.1. General	S6
2.2. Details of the Structure Determinations	S7
2.2.1. Structure Determination of [K(crypt-222)] ₃ [U@Bi ₁₂]·tol·1.5en (1)	S7
2.2.2. Structure Determination of [K(crypt-222)] ₂ [K(crypt-222)(en)][U@Tl ₂ Bi ₁₁]·tol (2)	S10
2.2.3. Structure Determination of [K(crypt-222)] ₃ [U@Pb ₇ Bi ₇] _{0.66} [U@Pb ₄ Bi ₉] _{0.34} ·2tol (3)	S13
2.2.4 Comparison of the Anion in 1 with Clusters Comprising Related Shell Topologies with 14 Atoms	S16
3. Micro-X-ray Fluorescence Spectroscopy (μ-XFS) and Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) Analysis	S17
3.1. Micro-X-ray Fluorescence Spectroscopy (μ-XFS)	S17
3.2. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) of 3	S19
4. Electrospray Ionization Mass Spectrometry	S20
4.1. Methods	S20
4.2. Mass spectrum of [K(crypt-222)] ₃ [U@Bi ₁₂]·tol·1.5en (1)	S20
4.3. Mass spectra of [K(crypt-222)] ₂ [K(crypt-222)(en)][U@Tl ₂ Bi ₁₁]·tol (2)	S21
4.4. Mass spectra of [K(crypt-222)] ₃ [U@Pb ₇ Bi ₇] _{0.66} [U@Pb ₄ Bi ₉] _{0.34} ·2tol (3)	S21
5. Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy	S22
6. Magnetic Measurements	S22
6.1. Methods	S22
7. Quantum Chemical Investigations	S23
7.1. Methods	S23
8. References for the Supporting Information.....	S23

1. Synthesis Details

1.1. General

All manipulations and reactions were performed under dry Ar atmosphere using standard Schlenk or glovebox techniques. All solvents were dried and freshly distilled prior to use. Crypt-222¹ (Merck) was dried *in vacuo* for at least 18 hours. $[\text{K}(\text{crypt-222})]_2(\text{GaBi}_3) \cdot \text{en}^2$ and KPbBi^3 were prepared according to the literature procedures. $[\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3]^4$ (**A**, $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$ is denoted as $\text{Cp}^\#$ in the following)⁵ was prepared according to a modified literature procedure wherein $[\text{UCp}^\#_3\text{Cl}]^6$ was synthesized from UCl_4 by metathesis with $\text{KCp}^\#$, followed by reduction with sodium naphthalenide. Purity of the highly crystalline $[\text{UCp}^\#_3]$ and $[\text{UCp}^\#_3\text{Cl}]$ was confirmed by powder X-ray diffraction (Section 1.2). A phase with a nominal composition “ $\text{K}_2\text{Tl}_1\text{Bi}_3$ ” was synthesized by combining K, Tl, and Bi in stoichiometric amounts in a niobium ampoule. The ampoule was then sealed by arc-welding and was placed in an oven. Upon extraction of the resultant phase with en/crypt-222, $[\text{K}(\text{crypt-222})]_2(\text{TlBi}_3) \cdot 0.5\text{en}$ was obtained in crystalline form after removal of the solvent.⁷ Samples were shielded from ambient light throughout cluster syntheses.

1.2. Characterization of the used Precursors $[\text{UCp}^\#_3]$ and $[\text{UCp}^\#_3\text{Cl}]$

Powder X-ray diffraction patterns of $[\text{UCp}^\#_3]$ and $[\text{UCp}^\#_3\text{Cl}]$ were measured on a Stoe StadiMP diffractometer system equipped with a Mythen 1K silicon strip detector and a Cu- K_α ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) radiation source. The small dark red ($[\text{UCp}^\#_3]$) or bright red ($[\text{UCp}^\#_3\text{Cl}]$) crystals were filled into a 0.6 mm mark tube which was then sealed air-tight with soft wax. The tube was then mounted onto the goniometer head using wax (horizontal setup) and rotated throughout the measurement. Figures S1 and S2 show the measured diffraction patterns in comparison with the simulated ones for both starting compounds.

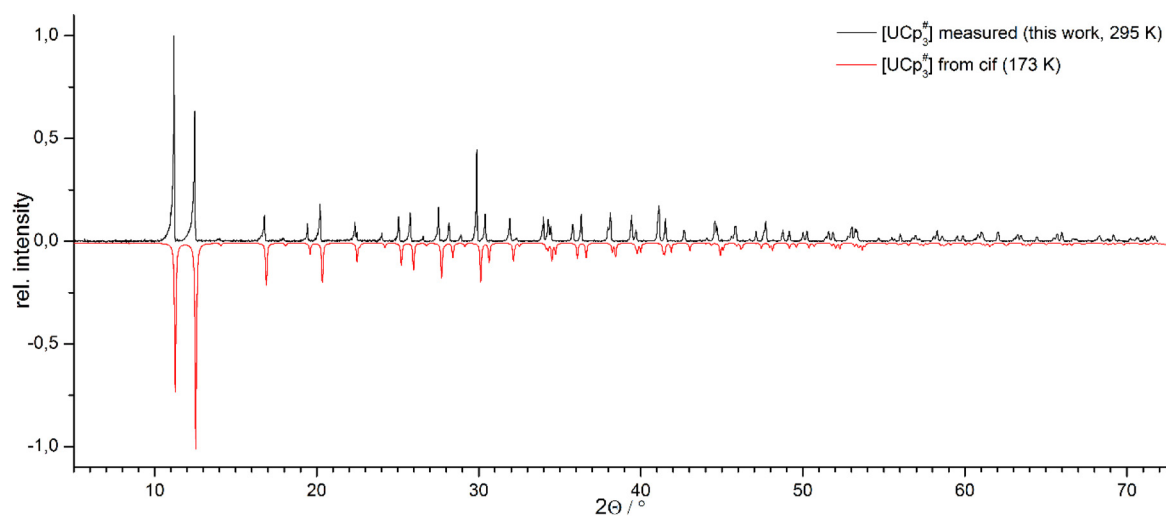


Figure S1. Comparison of the measured (black line) and simulated (red line) diffraction pattern of the prepared $[\text{UCp}_3]_3$. The increasing shift of reflection position with higher angles is due to the change of the lattice parameters caused by different temperatures used for the single-crystal and powder X-ray diffraction measurements. The pronounced peak asymmetry is caused by the used slit collimator as well as by the detector system.

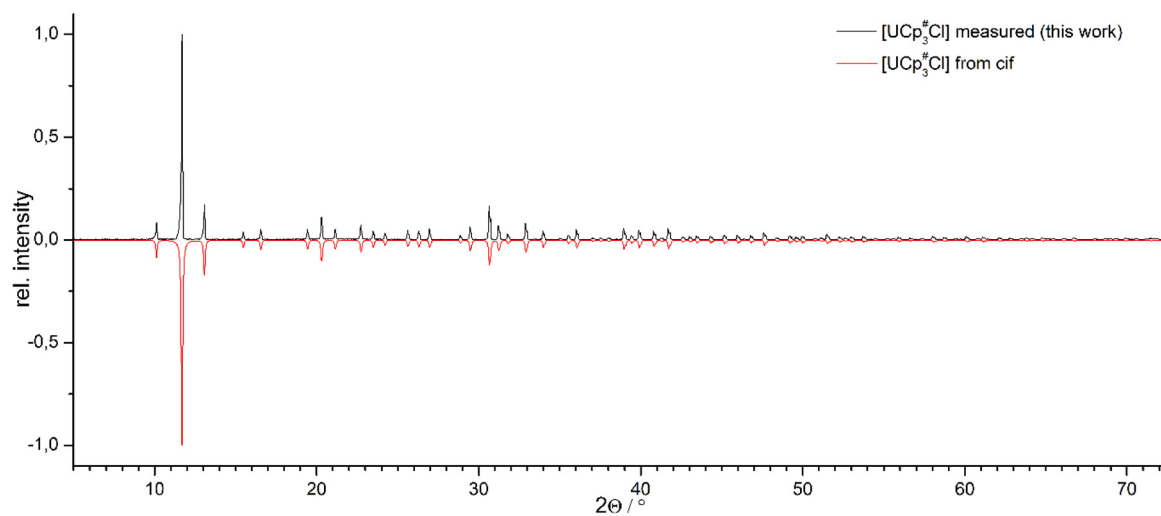


Figure S2. Comparison of the measured (black line) and simulated (red line) diffraction pattern of the prepared $[\text{UCp}_3\text{Cl}]_3$. The pronounced peak asymmetry is caused by the used slit collimator as well as by the detector system.

1.3. Syntheses

1.3.1. Synthesis of $[K(\text{crypt-222})]_3[U@Bi_{12}] \cdot \text{tol} \cdot 1.5\text{en}$ (**1**)

90 mg (0.060 mmol) of $[K(\text{crypt-222})]_2[\text{GaBi}_3] \cdot \text{en}$ and 18 mg (0.030 mmol) of $[UCp^{\#}_3]$ or 19 mg (0.030 mmol) of $[UCp^{\#}_3Cl]$, respectively, were combined in a Schlenk tube and dissolved in en (5 mL). The initially dark green solution slowly changed to dark brown. The reaction mixture was allowed to stir for 3 hours. The resulting dark brown solution was filtered through a standard glass frit, carefully layered with toluene (5 mL), and stored for crystallization at 5 °C. After 10 days, block-like crystals of compound **1** formed at the wall of the Schlenk tube in appr. 13% yield.

1.3.2. Synthesis of $[K(\text{crypt-222})]_2[K(\text{crypt-222})(\text{en})][U@Tl_2Bi_{11}] \cdot \text{tol}$ (**2**)

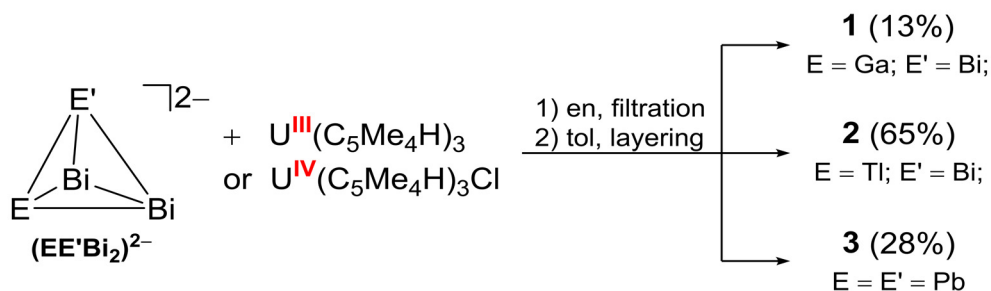
100 mg (0.059 mmol) of $[K(\text{crypt-222})]_2(TlBi_3) \cdot 0.5\text{en}$ and 18 mg (0.030 mmol) of $[UCp^{\#}_3]$ or 19 mg (0.030 mmol) of $[UCp^{\#}_3Cl]$, respectively, were combined in a Schlenk tube and dissolved in 5 mL of en, initially forming a greenish brown solution. The reaction was filtered through a standard glass frit after stirring for 3 hours, yielding a goldish brown solution. The solution was then layered with 5 mL of toluene and stored at 5 °C, affording 42 mg (65 %) of **2** as thin black plates after 4 weeks.

1.3.3. Synthesis of $[K(\text{crypt-222})]_3[U@Pb_7Bi_7]_{0.660}[U@Pb_4Bi_9]_{0.340} \cdot 2\text{tol}$ (**3**)

A phase of the nominal composition “KPbBi” (105 mg, 0.231 mmol), crypt-222 (93 mg, 0.25 mmol), and $[UCp^{\#}_3]$ (40 mg, 0.066 mmol) or $[UCp^{\#}_3Cl]$ (35 mg, 0.055 mmol), respectively, were combined in a single Schlenk tube and dissolved in 3 mL of en. The mixture was stirred for 3 hours before being filtered through a standard glass frit. The resulting dark red/brown solution was carefully layered with 4 mL of toluene and allowed to stand at 5 °C. After 32 days, the solvent was removed and the sample was dried, affording 38 mg (28%) of **3** as black crystalline material.

All yields are given as minimum numbers that were obtained in reactions with $[UCp^{\#}_3]$. The use of $[UCp^{\#}_3Cl]$ led to a slight increase of the crystalline yield in all cases. Scheme S1 summarizes the described syntheses.

Scheme S1. General synthesis of compounds 1, 2, and 3.



2. Single Crystal X-ray Diffraction

2.1. General

The data for the X-ray structural analyses were collected at $T = 100(2)$ K with Mo- K_{α} -radiation ($\lambda = 0.71073$ Å) on area detector systems Stoe IPDS2 for **1** and Stoe IPDS/2T for **2** and **3**. Structure **1** was solved by direct methods (SHELXS-2013).⁸ For **2** and **3** the models were developed from isostructural compounds. The refinement was done by full-matrix-least-squares methods against F^2 with the program SHELXL-2013.⁹ All hydrogen atoms were kept riding on calculated positions with isotropic displacement parameters $U = 1.2 U_{eq}$ (or $1.5 U_{eq}$ for methyl groups) of the bonding partners. Crystallographic data for the three structures reported in this paper have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Center as supplementary publications nos. CCDC-147446 (**1**), CCDC-147447 (**2**), and CCDC-147448 (**3**). The crystal data and experimental parameters of the structure determinations are collected in Table S1.

Table S1. Crystal data and details of the structure determinations of 1 - 3.

Compound	1	2	3
empirical formula	C ₆₄ H ₈₄ Bi ₁₂ K ₃ N ₉ O ₁₈ U	C ₆₃ H ₁₂₄ Bi ₁₁ K ₃ N ₈ O ₁₈ Tl ₂ U	C ₆₈ H ₁₂₄ Bi _{7.68} K ₃ N ₆ O ₁₈ Pb _{5.98} U
formula weight [g mol ⁻¹]	4130.49	4344.54	4512.92
crystal color, shape	black, block	black, platelet	black, block
crystal size [mm ³]	0.22×0.15×0.13	0.18×0.12×0.06	0.13×0.10×0.098
crystal system	orthorhombic	monoclinic	monoclinic
space group	<i>Pba2</i>	<i>P2₁/m</i>	<i>P2₁/n</i>
<i>a</i> [Å]	31.7268(6)	14.6092(4)	15.1698(3)
<i>b</i> [Å]	39.3976(12)	21.8659(5)	23.0713(5)
<i>c</i> [Å]	16.6980(3)	16.3877(5)	30.3293(7)
β [°]		106.917(2)	96.032(2)
<i>V</i> [Å ³]	20871.8(8)	5008.4(2)	10556.1(4)
<i>Z</i> , ρ_{calc} [g cm ⁻³]	8, 2.629	2, 2.899	4, 2.840
μ (Mo- K_{α}) [mm ⁻¹]	21.871	24.239	23.946
absorption correction type	numerical	numerical	numerical
2θ range [°]	2.76 – 50.00	3.29 - 50.00	4.95 - 53.62
total reflns	115730	39094	93332
unique reflns [<i>R</i> _{int}]	35066	9084	22367
obs. Reflns [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	15911	6799	13792
Parameters	710	585	1027
<i>wR</i> ₂ (all data)/ <i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0935/ 0.0585	0.1275/ 0.0560	0.0653/ 0.0450
GooF (all data)	0.979	1.178	1.151
max peak/hole [e Å ⁻³]	1.38/ -1.06	2.51/ -3.10	1.92/ -2.23

2.2. Details of the Structure Determinations

2.2.1. Structure Determination of $[\text{K}(\text{crypt-222})]_3[\text{U}@\text{Bi}_{12}]\cdot\text{tol}\cdot 1.5\text{en}$ (1)

The structure of **1** could be solved using direct methods (SHELXS-2013) in the non-centrosymmetric orthorhombic space group *Pba*2. It revealed two independent $[\text{U}@\text{Bi}_{12}]^{3-}$ anions (Fig. S3) with pseudo-symmetry D_{3h} . The symmetry of the possible centrosymmetric supergroup *Pbam* is clearly broken by the cations. The structure of the quite similar 12-atom cluster anions can be described as assembly of three butterfly-like Bi_4 rings (folding angles $136.6 - 143.7^\circ$) connected by short Bi–Bi bonds in the "equatorial" plane (approx. plane of projection in Fig. S3). The Bi–Bi distances split into three classes: shortest are the bridging bonds between two "equatorial" Bi_A (see Figure 1 in the main document) atoms with 3.030 \AA (average over analogous bonds of both anions). Slightly longer are the Bi–Bi bonds within the Bi_4 rings with 3.075 \AA . Much longer are the contacts between the "non-equatorial" Bi_B atoms (yellow in Fig S3) with 3.811 \AA in average. There are 7 independent cation sites in the structure, two of them (no. 1 and 2) on a 2-fold axis, one of them strongly disordered. From the remaining 5 cations on general positions three could be refined with restraints in bond lengths and 1–3 distances (SAME option in SHELXL) and isotropic displacement parameters, while the other two are strongly disordered. As for the disordered crypt ligands (no. 2, 3, 6) no sensible disorder model could be established. Its contribution to the data set was subtracted by back Fourier transform (PLATON SQUEEZE).¹⁰ Figure S4 shows the four refined $[\text{K}(\text{crypt-222})]^+$ cations. Figure S5 shows the packing in the structure. The arrangement of anion clusters may be derived from a cubic I-centered sphere packing.

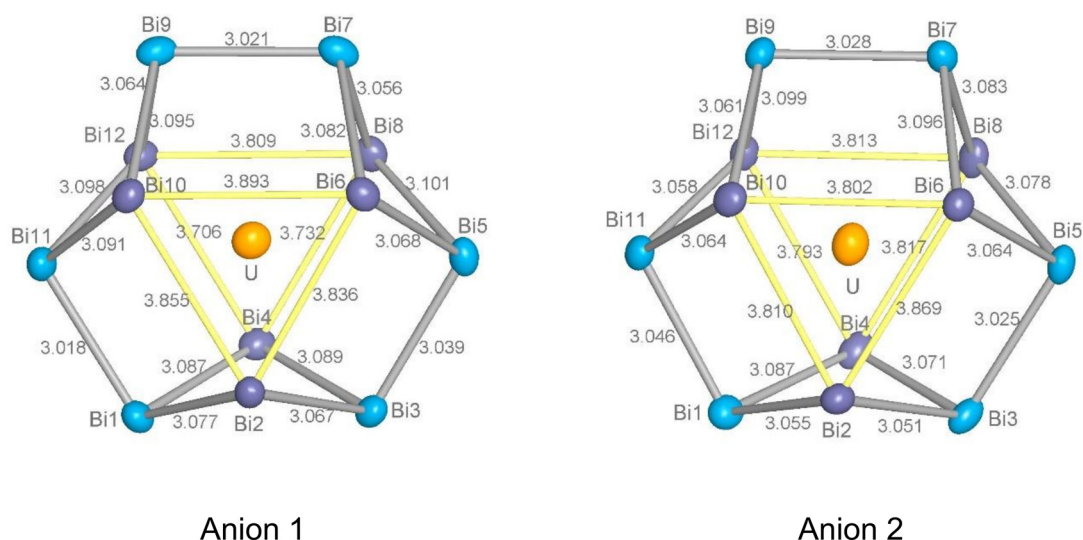


Figure S3. Structure of the anions in 1. Displacement ellipsoids at the 50% probability level. "Equatorial" Bi_A atoms light blue. Bond lengths in \AA , esd $0.003 - 0.004 \text{ \AA}$. The U–Bi distances are collected in table S2.

Table S2. U–Bi distances (in Å) in the both anions of 1.

	Anion 1	Anion 2		Anion 1	Anion 2
U–Bi1	3.531(3)	3.538(2)	U–Bi7	3.533(2)	3.486(3)
U–Bi2	3.119(3)	3.135(3)	U–Bi8	3.134(3)	3.140(3)
U–Bi3	3.495(3)	3.463(3)	U–Bi9	3.545(3)	3.539(3)
U–Bi4	3.131(3)	3.131(3)	U–Bi10	3.150(3)	3.151(4)
U–Bi5	3.537(3)	3.528(3)	U–Bi11	3.514(3)	3.506(3)
U–Bi6	3.167(4)	3.139(3)	U–Bi12	3.127(3)	3.130(3)
average U–Bi _A		3.518	average U–Bi _B		3.138

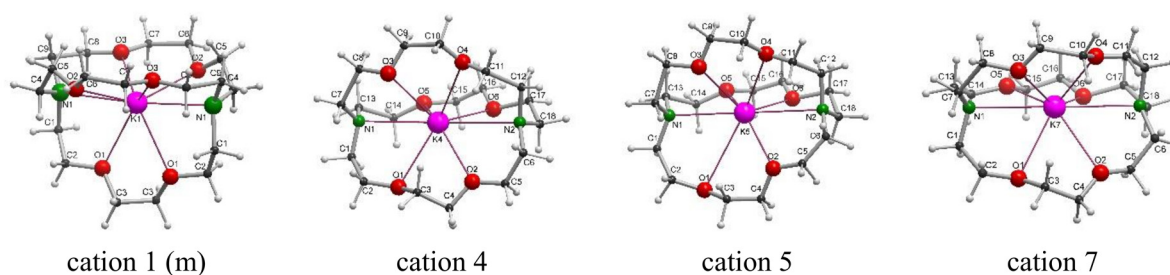


Figure S4. Structure of the cations 1, 4, 5, and 7 in 1 as ball and stick models.

In the voids between the anion and cation "spheres" two independent toluene molecules are located. One of them shows disorder of the methyl group that could not be located. Both phenyl rings were refined as idealized rigid groups. In addition, two independent en molecules are found, one of them disordered on a 2-fold axis. It had to be refined using geometrical restraints.

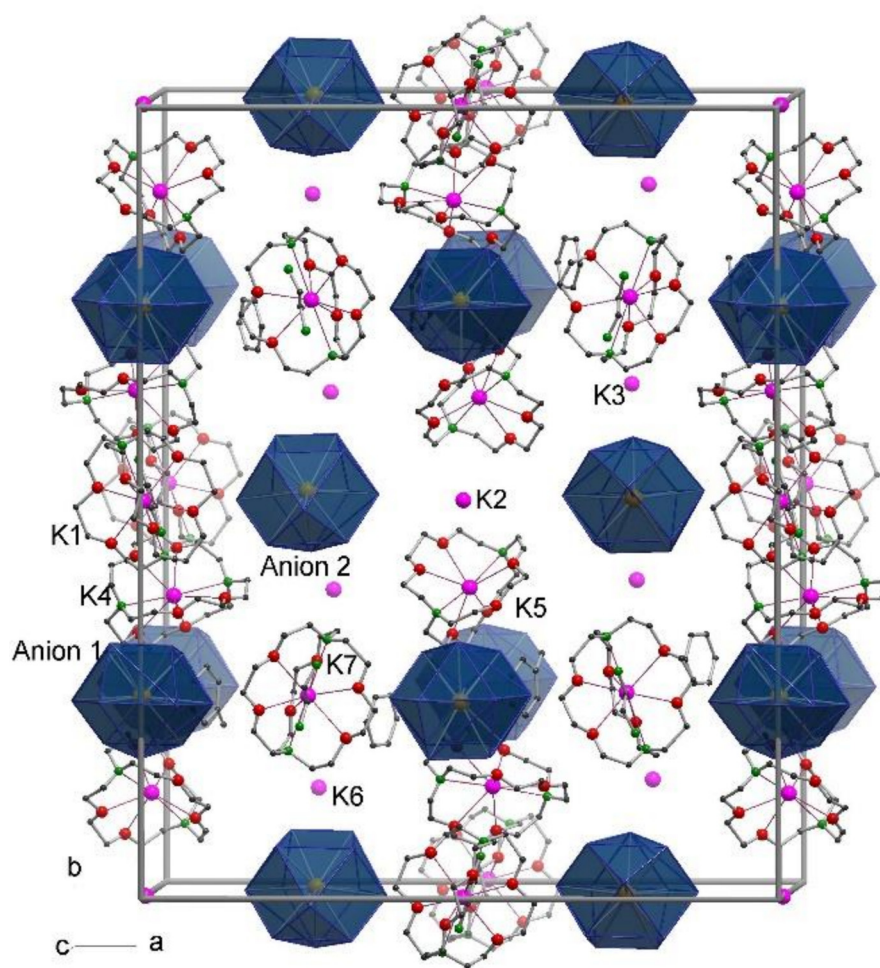


Figure S5. Unit cell of structure 1. Anion clusters as polyhedra, H atoms omitted. Note missing disordered crypt-222 ligands at K2, 3, and 6.

2.2.2. Structure Determination of $[\text{K}(\text{crypt-222})]_2[\text{K}(\text{crypt-222})(\text{en})][\text{U}@\text{Tl}_2\text{Bi}_{11}]\cdot\text{tol}$ (**2**)

The structure model for **2** could be derived from the quasi-isostructural La compound $[\text{K}(\text{crypt-222})]_2[\text{K}(\text{crypt-222})(\text{en})][\text{La}@\text{Pb}_6\text{Bi}_8]_{0.038}[\text{La}@\text{Pb}_3\text{Bi}_{10}]_{0.962}\cdot\text{tol}^{11}$ in space group $P2_1/m$. In contrast to that structure, no contribution of a 14-atom cluster was found. The assignment of Tl and Bi is clear due the different distances to the U atom (Table S3). According to the electron density maps, the cluster is disordered with an alternative orientation (11.6(4) %) generated by a 90° rotation around an axis through U and the center of the Tl...Tl line (Fig. S6). The bond lengths are compiled in Table S3. One of the two independent cations, $[\text{K}(\text{crypt-222})]^+$, is well ordered on a general position (Fig. S7). A second cation $[\text{K}(\text{crypt-222})(\text{en})]^+$ with additional en ligand shows 1:1 disorder by its position on a mirror plane (Fig. S7). The cryptate ligands were refined with geometrical restraints of the bond lengths and 1,3-distances but leaving conformational freedom (SAME option of SHELXL). Even anisotropic displacement parameters could be refined, which indicate high dynamics or disorder of the cryptate ligands. The cluster anions are arranged together with the disordered cations of type 2 and the toluene molecules on the mirror planes parallel to the a,b plane ($y = 0.25$ and 0.75). Cations of type 1 form parallel layers at $y = 0$ and $y = 0.5$ (Fig. S8).

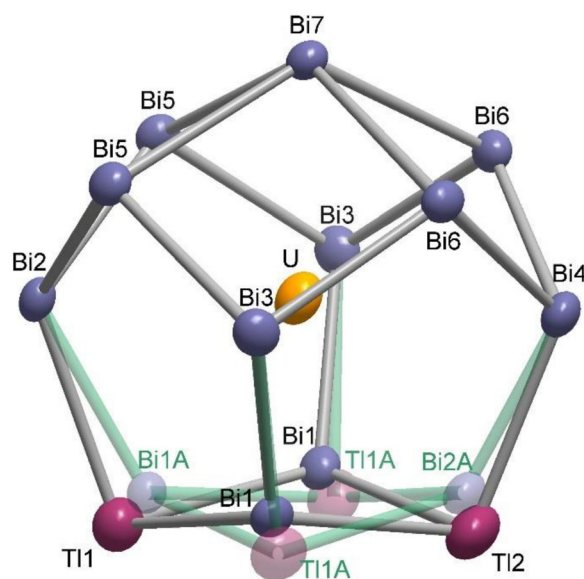


Figure S6. Disordered C_5 -symmetric $[\text{U}@\text{Tl}_2\text{Bi}_{11}]^{3-}$ anion in **2. Displacement ellipsoids at the 50% probability level. Mirror plane through Bi2, Bi4, Bi7. Second orientation (11.4%) transparent, green labels.**

Table S3. Interatomic distances [Å] in the anion of 2.

Bi1–Ti1	3.103(1)	Bi3–Bi6	2.9950(9)
Bi1–Ti2	3.093(1)	Bi4–Ti2	3.049(2)
Bi1–Bi3	2.947(1)	Bi4–Bi6	2.9885(9)
Bi2–Ti1	3.060(2)	Bi5–Bi7	3.2944(9)*
Bi2–Bi5	3.0002(8)	Bi6–Bi7	3.2842(9)*
Bi3–Bi5	3.0175(9)		*four-bonded Bi7
U–Ti1	3.774(2)	U–Bi4	3.374(1)
U–Ti2	3.714(2)	U–Bi5	3.4074(9)
U–Bi1	3.229(2)	U–Bi6	3.4289(8)
U–Bi2	3.366(1)	U–Bi7	3.068(1)
U–Bi3	3.4515(6)	U–Ti1a	3.750(9)
U–Bi1a	3.215(1)	U–Bi2a	3.250(1)
average U–Ti	3.746	average U–Bi	3.310

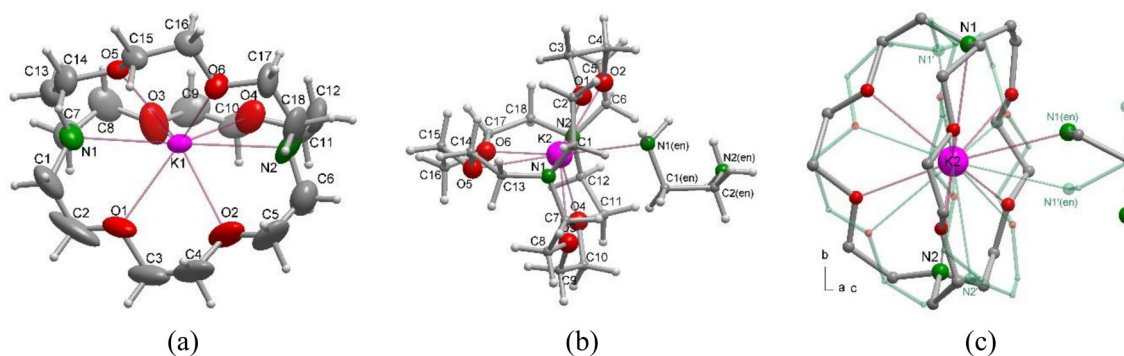


Figure S7. a) [K(crypt-222)]⁺ cation 1 of 2. Displacement ellipsoids at the 30% probability level. b) [K(crypt-222)(en)]⁺ cation 2, ball and stick model, orientation 1. c) Disorder of cation 2 over a mirror plane. Second orientation in transparent green, H atoms omitted. View appr. along the horizontal mirror plane.

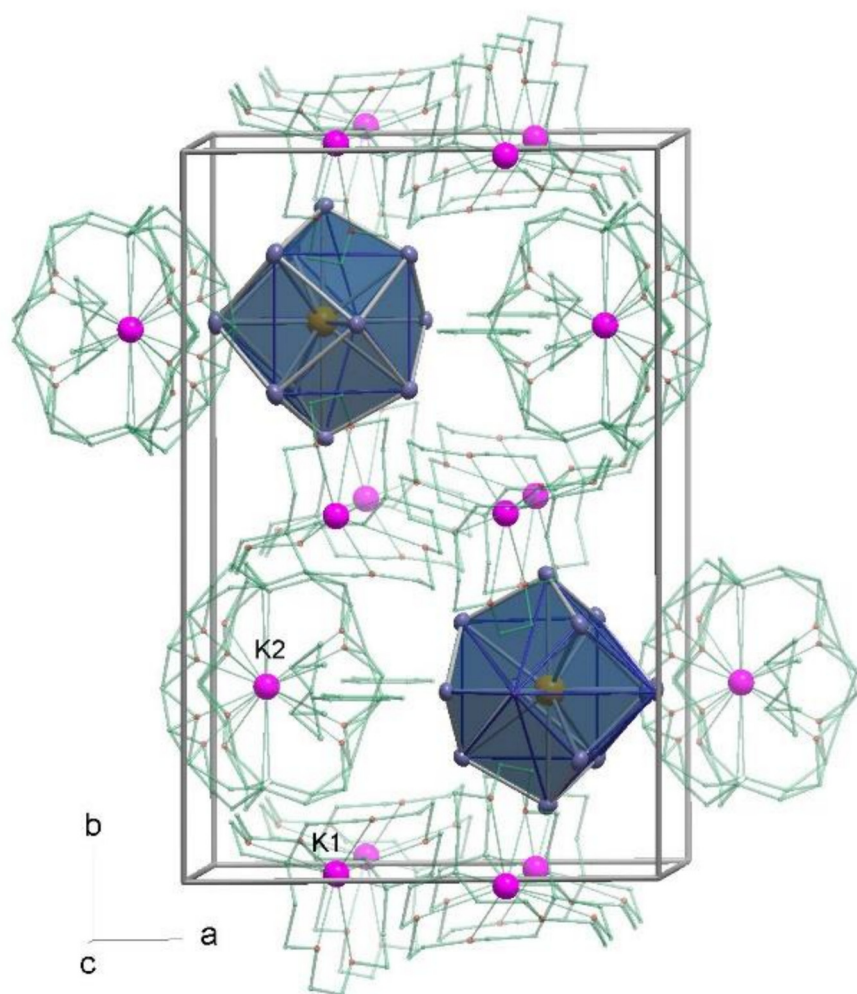


Figure S8. Packing of anions (polyhedra) and cations (wire model) in 2.

2.2.3. Structure Determination of $[\text{K}(\text{crypt-222})]_3[\text{U}@\text{Pb}_7\text{Bi}_7]_{0.66}[\text{U}@\text{Pb}_4\text{Bi}_9]_{0.34} \cdot 2\text{tol}$ (**3**)

For structure **3**, a structure model could be derived from the quasi-isostructural Nd compound $[\text{K}(\text{crypt-222})]_3[\text{Nd}@\text{Pb}_6\text{Bi}_8]_{0.545}[\text{Nd}@\text{Pb}_3\text{Bi}_{10}]_{0.455} \cdot 2\text{tol}^{11}$ in space group $P2_1/n$. Similar to this Nd compound, the cluster region has to be described by superposition of a 14-atom cluster (66.0 %) (Fig. S9) and a 13-atom cluster in three different orientations (1: 23.4 %, 2: 4.5 %, 3: 6.2 %) (Fig. S10). As Bi and Pb are not distinguishable by refinement using data measured with Mo radiation, all heavy metal positions were first half occupied with both elements, and the occupations of the four different cluster types were refined. For the final runs, the distribution of Bi and Pb atoms was calculated assuming the most probable configurations of a $[\text{Pb}_7\text{Bi}_7]$ 14-atom cluster and a $[\text{Pb}_4\text{Bi}_9]$ 13-atom cluster in three orientations, as derived from DFT calculations. The occupation numbers are provided in Table S4. Split atoms in the disordered anion closer than 0.5 Å were refined with equal displacement parameters and some bond lengths were restrained. Interatomic distances for the $[\text{U}@\text{Pb}_7\text{Bi}_7]^{3-}$ anion and for the main orientation of the overlaid $[\text{U}@\text{Pb}_4\text{Bi}_9]^{3-}$ anion are given in Table S5. All three independent $[\text{K}(\text{crypt-222})]^+$ cations could be refined using anisotropic displacement parameters (Fig. S11) as well as the two toluene solvent molecules. The packing of structure **3** is shown in Fig. S12. The cations are arranged mainly in layers parallel to the a,c -plane at $y=0$ and 0.5, the anions in parallel layers at $y = 0.25$ and 0.75.

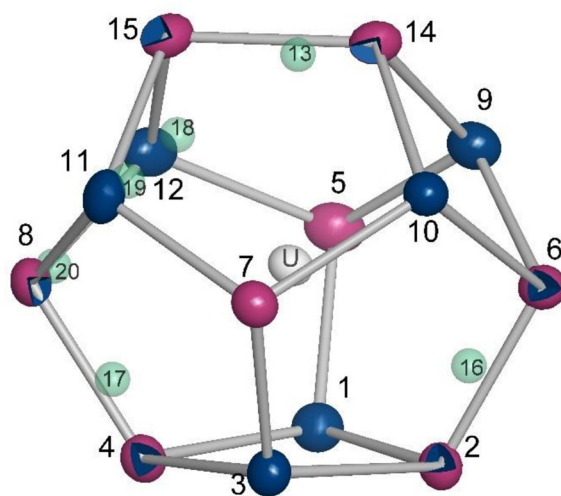


Figure S9. Main component: 14-atom cluster anion $[\text{U}@\text{Pb}_7\text{Bi}_7]^{3-}$ (66.0 %) in **3** and additional disordered Pb/Bi positions (green transparent) interpreted by overlay of a $[\text{U}@\text{Pb}_4\text{Bi}_9]^{3-}$ cluster in three orientations (Fig. S10). Displacement ellipsoids at the 50% probability level. Blue: Bi, red: Pb; red with blue octant: mixed Pb/Bi occupation, see Table S4.

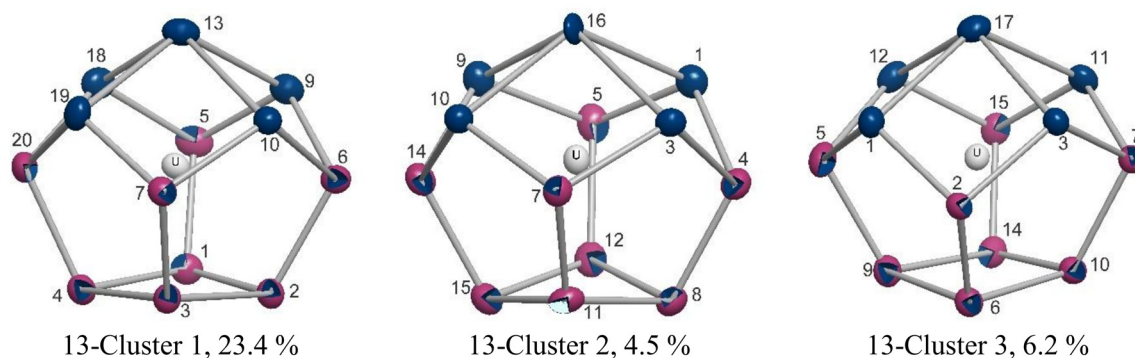


Figure S10. The three overlaid 13-atom cluster anions in **3** in comparable orientations. Atom numbering like in Fig. S9. Displacement ellipsoids at the 50% probability level. Blue: Bi, red with blue octant: mixed Pb/Bi site, see Table S4.

Table S4. Occupations by Bi and Pb for the atom sites in the disordered anions of **3**, see Figs. S9, S10.

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Bi	0.8829	0.2578	0.8829	0.2493	0.1702	0.2578	0.1702	0.1322	0.9691
Pb	0.1171	0.6975	0.1171	0.6890	0.8298	0.6975	0.8298	0.5719	0.0308

No.	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Bi	0.9691	0.7435	0.7435	0.2342	0.1631	0.1631	0.0616	0.0778	0.2342
Pb	0.0308	0.0223	0.0223	0	0.6028	0.6028	0	0	0

No.	19	20
Bi	0.2342	0.1171
Pb	0	0.1171

Table S5. Selected interatomic distances [Å] in the anions of **3**. For attribution of Pb and Bi see Table S4. The values may appear adulterated, as several refined positions of atoms are common to different cluster types.

atom numbers		atom numbers		atom numbers	
1–2	2.9942(7)			9–14	2.9886(8)
1–4	3.0313(7)	5–9	2.9848(7)	10–13	3.403(2)
1–5	3.0006(7)	5–12	3.030(1)	10–14	2.9771(8)
1–16	3.556(11)	5–18	2.897(5)	10–16	3.457(11)
1–17	3.486(9)	6–9	3.0051(7)	11–15	3.023(2)
2–3	2.9948(7)	6–10	2.9984(7)	11–17	3.659(9)
2–6	2.9548(7)	7–10	2.9813(6)	12–15	2.9943(12)
3–4	3.0075(7)	7–11	3.005(2)	13–18	3.338(4)
3–7	2.9822(7)	4–20	2.991(7)	13–19	3.312(6)
3–16	3.499(10)	5–9	2.9848(7)	14–15	2.9663(10)
3–17	3.454(8)	8–11	3.013(3)	18–20	2.939(7)
4–8	2.944(2)	8–12	3.028(2)	19–20	3.029(10)
U–1	3.3805(6)	U–8	3.6885(12)	U–15	3.6642(8)
U–2	3.5263(7)	U–9	3.4354(7)	U–16	2.885(9)
U–3	3.3987(7)	U–10	3.4083(8)	U–17	3.029(9)
U–4	3.4913(8)	U–11	3.425(2)	U–18	3.226(5)
U–5	3.5705(6)	U–12	3.4345(13)	U–19	3.234(7)
U–6	3.5778(8)	U–13	3.013(2)	U–20	3.380(5)
U–7	3.5756(6)	U–14	3.4209(8)	Average	3.388

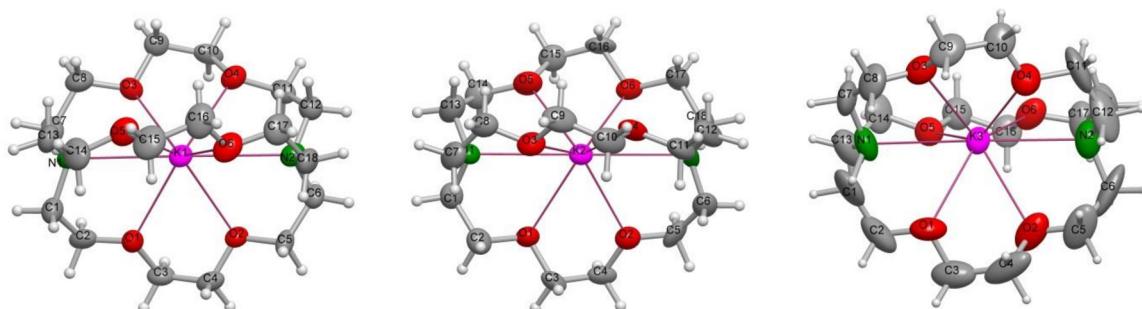


Figure S11. The three $[\text{K}(\text{crypt-222})]^+$ cations in **3**. Displacement ellipsoids at the 50% probability level.

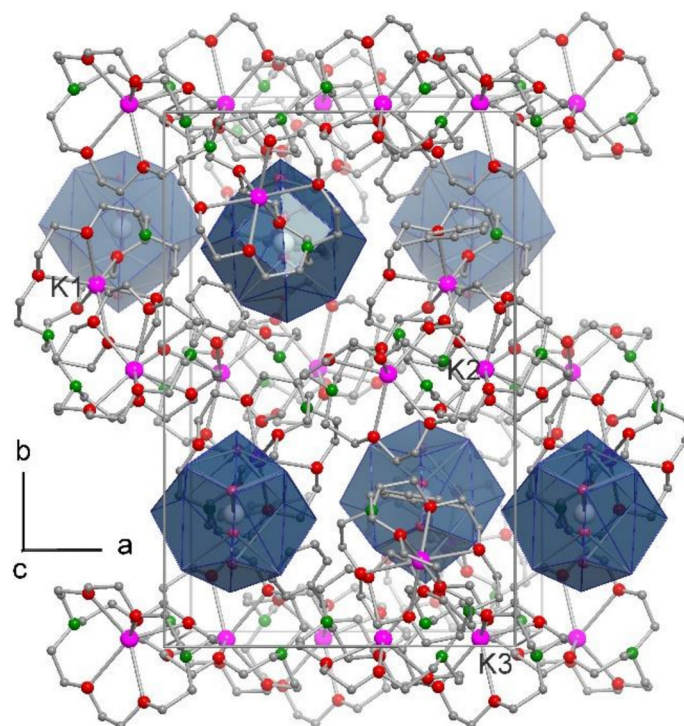


Figure S12. Unit cell of 3. Anion clusters as polyhedra, H atoms omitted.

2.2.4 Comparison of the Anion in 1 with Clusters Comprising Related Shell Topologies with 14 Atoms

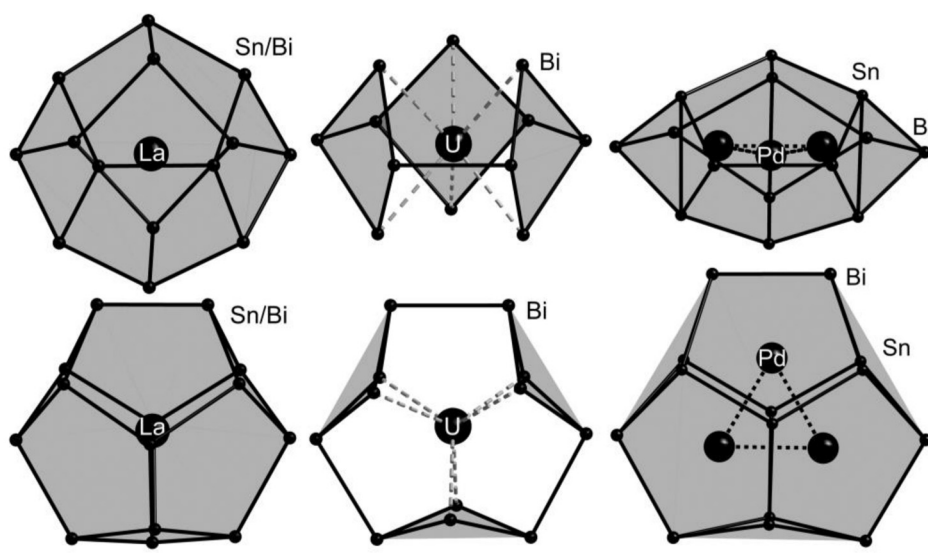


Figure S13. Side view (top) and top view (bottom) of the cluster architectures observed in $[\text{La}@\text{Sn}_7\text{Bi}_7]^{4-}$ (left),¹² the anion in 1 (center), and $[\text{Pd}_3@\text{Sn}_8\text{Bi}_6]^{4-}$ (right).¹³

3. Micro-X-ray Fluorescence Spectroscopy (μ -XFS) and Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) Analysis

3.1. Micro-X-ray Fluorescence Spectroscopy (μ -XFS)

All μ -XFS measurements were performed with a Bruker M4 Tornado, equipped with an Rh-target X-ray tube and a Si drift detector. The emitted fluorescence photons are detected with an acquisition time of 100 s. Quantification of the elements is achieved through deconvolution of the spectra. Results are summarized in Table S6. Figures S14-S16 present the spectra for **1** - **3** along with the results of the deconvolution algorithm. The data for **1** and **2** were collected on freshly mounted crystals that were immersed in a thin protective coating of non-drying high viscosity oil (21 cSt). The data for **3** was collected on the same crystal from which single crystal X-ray diffraction data was collected. Several measurements produced unreasonably large values for the % K. Removal of K from the calculations afforded excellent agreement with the expected atomic ratio of $\text{U}_1\text{Pb}_{5.98}\text{Bi}_{7.68}$ in **3**. We believe that accumulation of K at the crystal surface upon exposure to air is responsible for the anomalous results. This has been observed regularly for very sensitive compounds. For confirmation, energy dispersive X-ray (EDX) spectroscopy was performed on crystals which were protected from air until immediately before being mounted in the instrument (see section 3.2).

Table S6. μ -XFS analysis of **1 - **3** (K, Ga, Tl, Pb, Bi, U).**

[K(crypt-222)] ₃ [U@Bi ₁₂] \cdot tol \cdot 1.5en (1)					
Element	Element wt %	Weight % err. (1 sigma)	Atom %	Element ratio observed	Element ratio calc
K-K	4.09	0.00	18.68	2.99	3.00
Ga-K	0.13	0.00	0.32	0.05	0.00
Bi-L	87.49	0.11	74.77	11.96	12.00
U-L	8.30	0.00	6.22	1.00	1.00
Total	100.01		99.99	16.00	16.00
[K(crypt-222)] ₂ [K(crypt-222)(en)][U@Tl ₂ Bi ₁₁] \cdot tol (2)					
Element	Element wt %	Weight % err. (1 sigma)	Atom %	Element ratio observed	Element ratio calc
K-K	3.91	0.00	17.97	3.05	3.00
Tl-L	14.53	0.00	12.77	2.17	2.00
Bi-L	73.99	0.07	63.57	10.81	11.00
U-L	7.56	0.00	5.70	0.97	1.00
Total	99.99		100.01	17.00	17.00
[K(crypt-222)] ₃ [U@Pb ₇ Bi ₇] _{0.660} [U@Pb ₄ Bi ₉] _{0.340} \cdot 2tol (3)					
Element	Element wt %	Weight % err. (1 sigma)	Atom %	Element ratio observed	Element ratio calc
Pb-L	40.53	0.04	41.12	6.03	5.98
Bi-L	51.76	0.06	52.07	7.63	7.68
U-L	7.71	0.00	6.81	1.00	1.00
Total	100.00		100.00	14.66	14.66

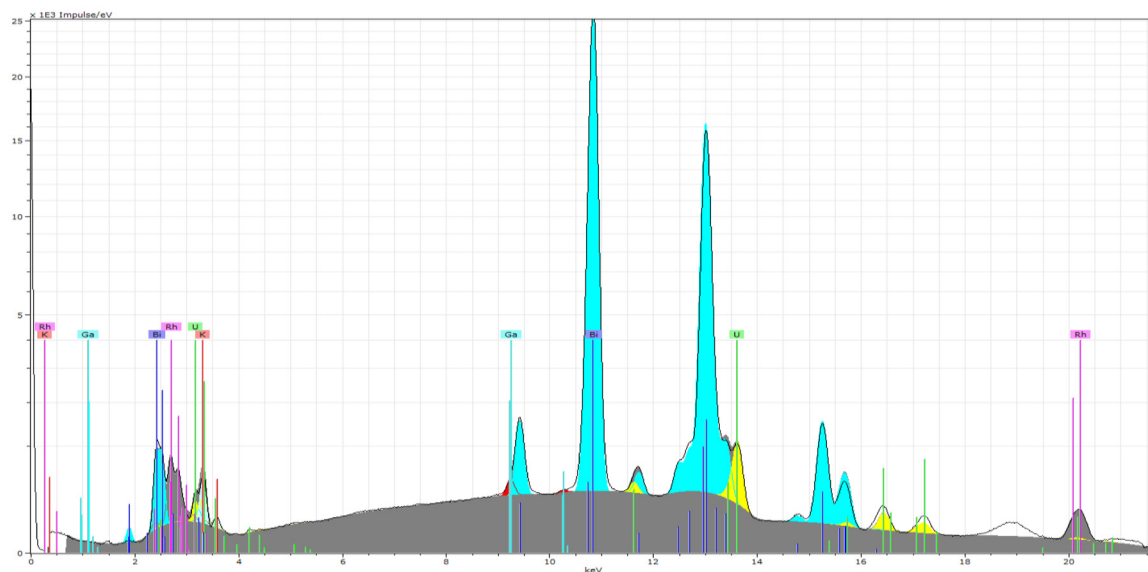


Figure S14. μ -XF spectrum of **1** (line) with the results of the deconvolution algorithm (solid, colored). Colors are used as follows: K (faint blue), Ga (red), Bi (blue), U (yellow). Note, that the intensity is displayed on a square root scale to allow for a better visibility of small features in the spectrum.

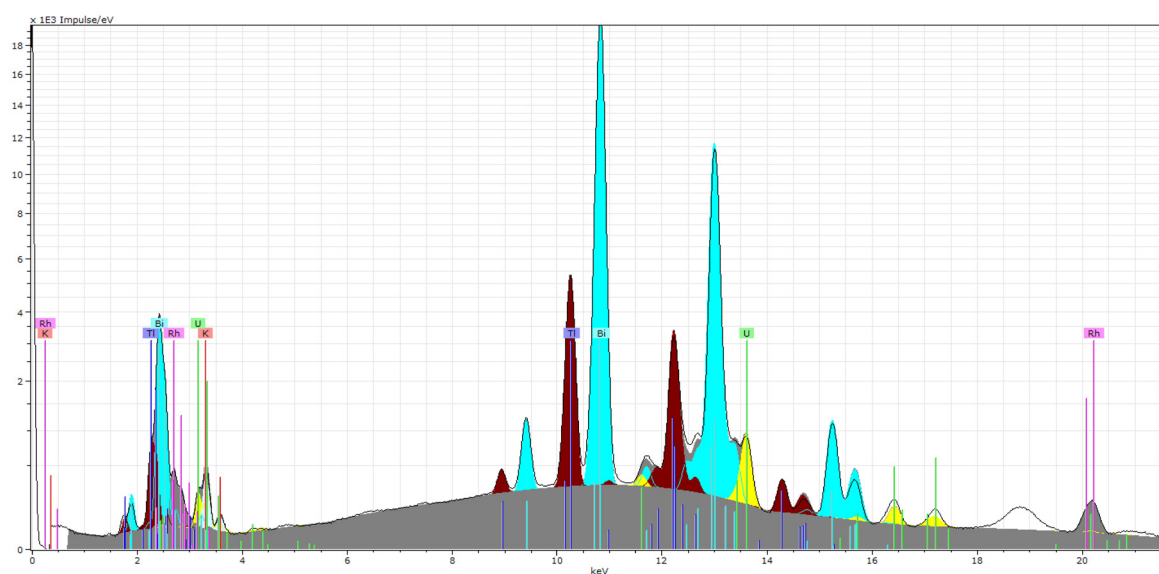


Figure S15. μ -XF spectrum of **2** (line) with the results of the deconvolution algorithm (solid, colored). Colors are used as follows: K (faint blue), Tl (dark red), Bi (blue), U (yellow). Note, that the intensity is displayed on a square root scale to allow for a better visibility of small features in the spectrum.

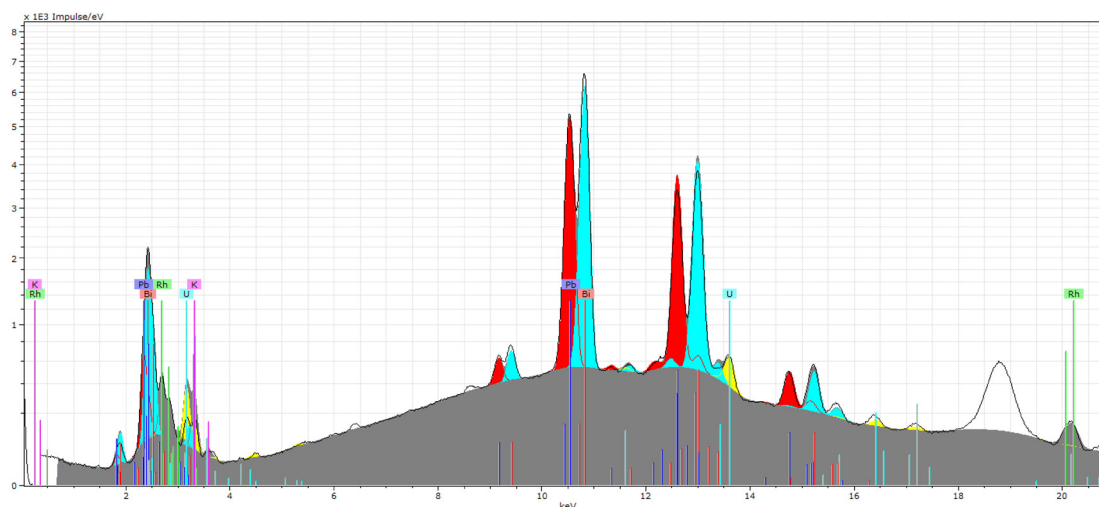


Figure S16. μ -XF spectrum of **3** (line) with the results of the deconvolution algorithm (solid, colored). Colors are used as follows: Pb (red), Bi (blue), U (yellow). Note, that the intensity is displayed on a square root scale to allow for a better visibility of small features in the spectrum.

3.2. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) of **3**

EDX analysis of the most complex compound **3** was performed to support the elemental composition that was suggested based on the μ -XFS experiments. This was carried out using an EDX-device Voyager 4.0 of Noran Instruments coupled with an electron microscope CamScan CS 4DV. Data acquisition was performed with an acceleration voltage of 25 kV and 100 s accumulation time. Results are summarized in Table S7.

Table S7. EDX analysis of **3** (K, Pb, Bi, U)

[K(crypt-222)] ₃ [U@Pb ₇ Bi ₇] _{0.660} [U@Pb ₄ Bi ₉] _{0.340} ·2tol (3)							
Element	k-ratio	ZAF	Atom %	Element wt %	wt % Err. (1-sigma)	Observed atomic ratio	Expected atomic ratio
K – K	0.0200	1.967	18.05	3.93	± 0.14	3.19	3.00
Pb – L	0.3774	1.017	33.24	38.39	± 1.69	5.87	5.98
Bi – L	0.4950	1.011	42.97	50.05	± 1.94	7.58	7.68
U – M	0.0423	1.805	5.75	7.63	± 0.57	1.02	1.00
Total			100	100		17.66	17.66

4. Electrospray Ionization Mass Spectrometry

4.1. Methods

All mass spectra were recorded with a Thermo Fischer Scientific Finnigan LTQ-FT spectrometer in negative ion mode. Single crystals of the compounds **1** – **3** were dissolved in freshly distilled DMF inside a glovebox. The solutions were injected into the spectrometer with gastight 250 μ L Hamilton syringes by syringe pump infusion. All capillaries within the system were washed with dry DMF for 2 hours before and at least 10 minutes in between measurements to avoid decomposition reactions and consequent clogging.

The following ESI parameters were used:

- Spray Voltage: 3.6 kV
- Capillary Temp: 290 °C
- Capillary Voltage: -20
- Tube lens Voltage: -121.75
- Sheath Gas: 45
- Sweep Gas: 0
- Auxiliary Gas: 40

4.2. Mass spectrum of $[\text{K}(\text{crypt-222})]_3[\text{U@Bi}_{12}]\cdot\text{tol}\cdot 1.5\text{en}$ (**1**)

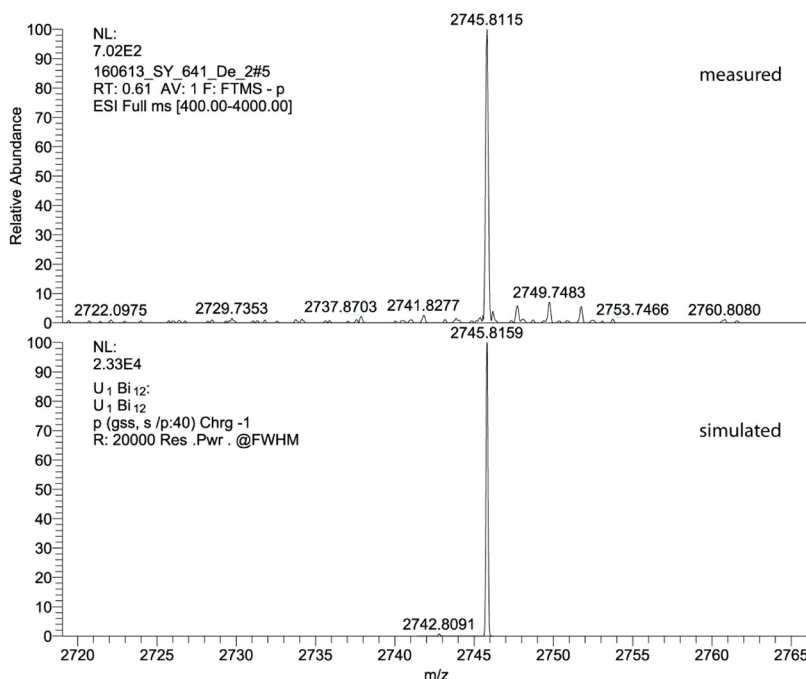


Figure S17. High resolution ESI mass spectrum in negative ion mode of $[\text{U@Bi}_{12}]^-$, recorded immediately upon injection of a fresh solution of **1 in DMF.**

4.3. Mass spectra of $[\text{K}(\text{crypt-222})]_2[\text{K}(\text{crypt-222})(\text{en})][\text{U}@\text{Tl}_2\text{Bi}_{11}]\cdot\text{tol} (2)$

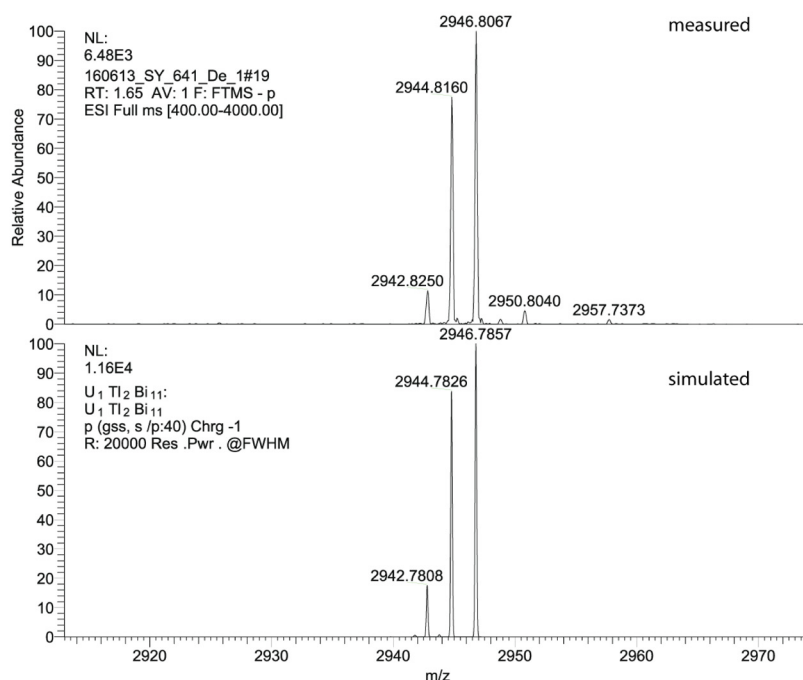


Figure S18. High resolution ESI mass spectrum in negative ion mode of $[\text{U}@\text{Tl}_2\text{Bi}_{11}]^-$, recorded immediately upon injection of a fresh solution of **2** in DMF.

4.4. Mass spectra of $[\text{K}(\text{crypt-222})]_3[\text{U}@\text{Pb}_7\text{Bi}_7]_{0.66}[\text{U}@\text{Pb}_4\text{Bi}_9]_{0.34}\cdot 2\text{tol} (3)$

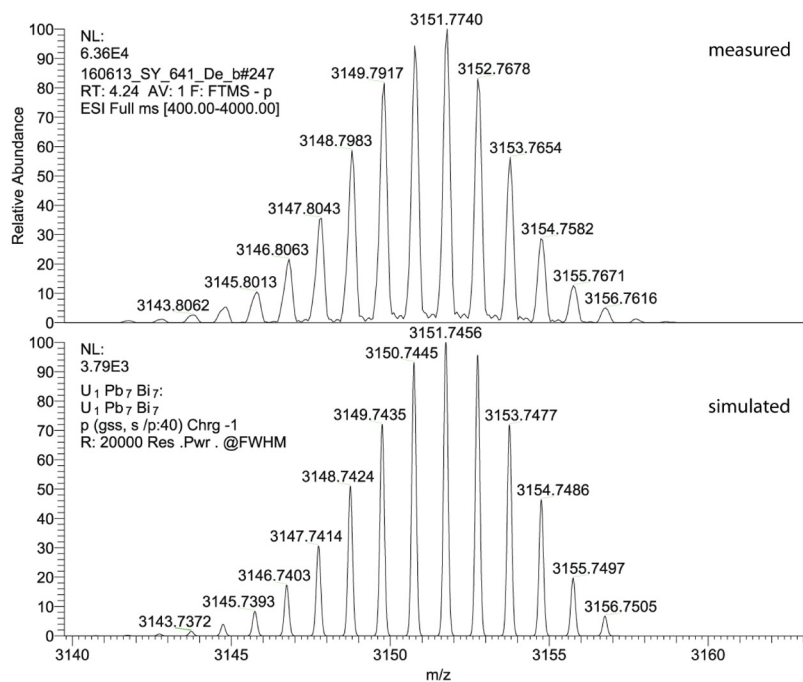


Figure S19. High resolution ESI mass spectrum in negative ion mode of $[\text{U}@\text{Pb}_7\text{Bi}_7]^-$, recorded immediately upon injection of a fresh solution of **3** in DMF.

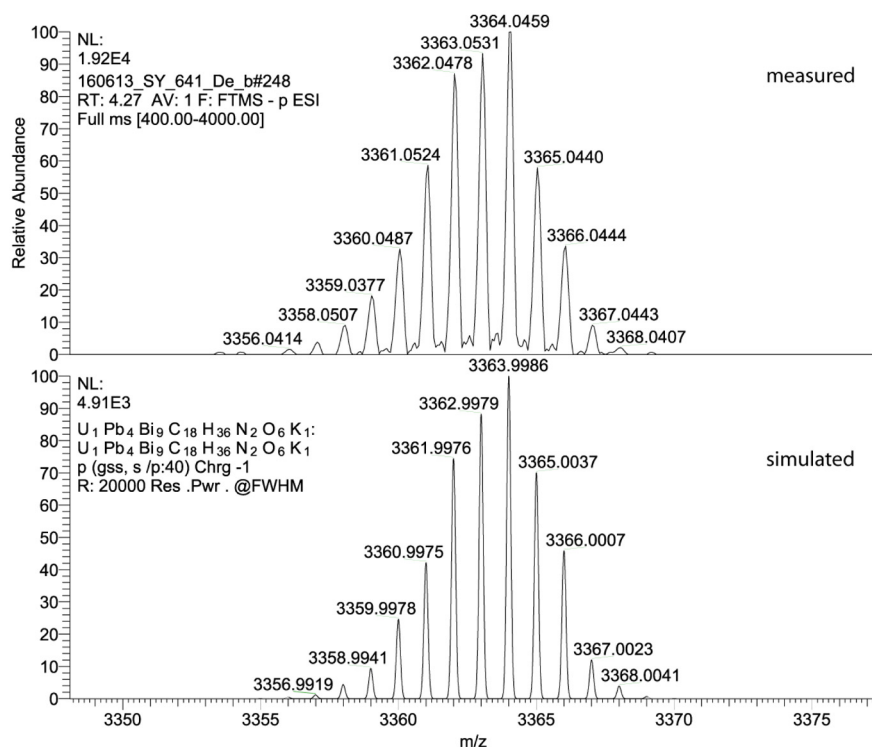


Figure S20. High resolution ESI mass spectrum in negative ion mode of $[\text{K}(\text{crypt-222})][\text{U}@\text{Pb}_4\text{Bi}_9]^-$, recorded immediately upon injection of a fresh solution of **3** in DMF.

5. Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy

Single crystals of compounds **1** - **3** were collected, washed with dry petrol ether and dried under vacuum. The substances were ground to fine powders in a glovebox, filled into EPR tubes and then sealed under vacuum. X-band spectra were recorded at 298 K and 4K .

In all three cases, no signal was observed, indicating EPR silence. Similar observations have been reported for other U(IV) compounds, see for example ref. [14].

6. Magnetic Measurements

6.1. Methods

The magnetic measurements were carried out with the use of a Quantum Design MPMS-XL SQUID magnetometer and a PPMS-9 susceptometer. These instruments work between 1.8 and 400 K with applied dc fields ranging from -7 to 7 T (MPMS). Measurements were performed on polycrystalline samples of **1**, **2** and **3** (5.4, 15.6/18.0 and 17.9 mg) sealed in a polyethylene bag ($3 \times 0.5 \times 0.02$ cm; typically 20 to 40 mg) and prepared under nitrogen atmosphere. Prior to the experiments, the field-dependent magnetization was measured at 100 K in order to confirm the absence of any bulk ferromagnetic impurities. Ac susceptibility measurements were made with an oscillating field of 1 to 6 Oe with a frequency from 10 to 10000 Hz (PPMS). Above 1.8 K, the out-

of-phase component of the ac susceptibility was systematically found to be zero even under dc field up to 1 T. The magnetic data were corrected for the sample holder and the intrinsic diamagnetic contributions.

7. Quantum Chemical Investigations

7.1. Methods

The DFT calculations were performed with the program system Turbomole.¹⁵ The hybrid functional B3-LYP¹⁶ was applied. For Bi, the basis sets def-TZVPP was used,¹⁷ with an effective core potential ECP-78.¹⁸ For U, ECP-78 and a corresponding AVTZ basis set was used.¹⁹ The influence of the basis set of U on the electronic structure was studied with a smaller AVTZ basis set along with a larger effective core potential, ECP-81.²⁰ Modelling of counter charges for the anionic compounds was achieved with the COSMO²¹ model using the default parameters. Mulliken charges were calculated at the same level of theory.²² Amplitudes in Figures 3 in the main document are drawn at ± 0.025 a.u. by using gOpenMol.²³

Compositions and atomic positions of atoms of elements that are neighboring in the periodic table were assigned by application of first-order perturbation theory, as outlined in ref [24]. This way, the number of atoms of each of the neighboring atom types as well as their preferred positions within the given cluster structure can be determined for a given total charge. In the present cases, latter is given by the number of $[\text{K}(\text{crypt-222})]^+$ counterions, which is determined by single-crystal X-ray diffraction analysis (see section 2).

Geometric and electronic structures were optimized simultaneously and checked for being minimum structures on the energy hypersurface in all cases.

8. References for the Supporting Information

- (1) crypt-222: 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosane
- (2) Xu, L.; Sevov, S. C. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5383.
- (3) Ababei, R.; Heine, J.; Holynska, M.; Thiele, G.; Weinert, B.; Xie, X.; Weigend, F.; Dehnen, S. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11295.
- (4) (a) Parry, J.; Carmona, E.; Coles, S.; Hursthouse, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2649. (b) Conejo, M. D.; Parry, J. S.; Carmona, E.; Schultz, M.; Brennann, J. G.; Beshouri, S. M.; Andersen, R. A.; Rogers, R. D.; Coles, S.; Hursthouse, M. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3000. (c) Evans, W. J.; Kozimor, S. A.; Ziller, J. W.; Fagin, A. A.; Bochkarev, M. N. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3993.
- (5) Cp[#]: 2,3,4,5-tetramethyl cyclopentadienyl
- (6) Cloke, F. G. N.; Hawkes, S. A.; Hitchcock, P. B.; Scott, P. *Organometallics* **1994**, *13*, 2895.
- (7) Lichtenberger, N. *Masters Thesis*, Philipps-Universität Marburg, **2013**.
- (8) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr. A* **2008**, *64*, 112.

- (9) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr. C* **2015**, *71*, 3.
- (10) (a) Spek, A. *Acta Crystallogr. D* **2009**, *65*, 148. (b) van der Sluis, P.; Spek, A. L. *Acta Crystallogr. A* **1990**, *46*, 194.
- (11) Ababei, R.; Massa, W.; Weinert, B.; Pollak, P.; Xie, X.; Clérac, R.; Weigend, F.; Dehnen, S. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 386.
- (12) Lips, F.; Holynska, M.; Clérac, R.; Linne, U.; Schellenberg, I.; Pöttgen, R.; Weigend, F.; Dehnen, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1181.
- (13) Lips, F.; Clérac, R.; Dehnen, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14168.
- (14) Rosenzweig, M. W.; Scheurer, A.; Lamsfus, C. A.; Heinemann, F. W.; Maron, L.; Andrez, J.; Mazzanti, M.; Meyer, K. *Chem. Sci.* **2016**.
- (15) TURBOMOLE V7.0 2015, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>.
- (16) (a) Lee, C. T.; Yang, W. T.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785. (b) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- (17) Eichkorn, K.; Weigend, F.; Treutler, O.; Ahlrichs, R. *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119.
- (18) Küchle, W.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. *Mol. Phys.* **1991**, *74*, 1245.
- (19) Moritz, A.; Dolg, M. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *121*, 297.
- (20) Moritz, A.; Cao, X. Y.; Dolg, M. *Theor. Chem. Acc.* **2007**, *117*, 473.
- (21) Klamt, A.; Schüürmann, G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 799.
- (22) Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833.
- (23) Bergman, D. L.; Laaksonen, L.; Laaksonen, A. *J. Mol. Graph. Model.* **1997**, *15*, 301.
- (24) (a) Weigend, F.; Schrod, C.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 10380. (b) Weigend, F.; Schrod, C. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3559.

Supporting Information

K₂Ge₃As₃: Fiber-Like Crystals of a Narrow Band-Gap Zintl Phase with One-Dimensional Substructure $\infty\{(\text{Ge}_3\text{As}_3)^{2-}\}$

Armin R. Eulenstein,[†] Dimitri Bogdanovski,[†] Hendrik Reinhardt,[†] Vanessa Miß,[†] Bernhard Roling,[†]
Norbert Hampp,[†] Richard Dronskowski,^{‡,§} and Stefanie Dehnen^{†*}

[†]*Fachbereich Chemie und Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften, Philipps-Universität
Marburg, Hans-Meerwein-Straße 4, 35043 Marburg, Germany*

[‡]*Chair of Solid-State and Quantum Chemistry, Institute of Inorganic Chemistry, RWTH Aachen
University, Landoltweg 1, D-52056 Aachen, Germany*

[§]*Hoffmann Institute of Advanced Materials, Shenzhen Polytechnic, 7098 Liuxian Blvd, Nanshan District,
Shenzhen, China*

Contents:

1. *Synthesis Details*
2. *Supplementary Crystal Structure Figures*
3. *Micro-X-ray Fluorescence Spectroscopy (μ -XRF)*
4. *Thermogravimetric Analysis (TA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC)*
5. *Powder X-Ray Diffraction*
6. *Structure and Energetics of an Alternate Structural Modification*
7. *Diffuse Reflectance Data*
8. *References for the Supporting Information*

1. Synthesis Details

1.1 General

All manipulations and reactions were performed under dry Ar atmosphere using standard Schlenk or glovebox techniques. Elements were used as received: K lumps, Acros Organics, 98%; Ge powder, ChemPur Karlsruhe, 99,99%; As powder, ChemPur Karlsruhe, 99%.

1.2 Syntheses

The synthesis of single-crystalline compound **1** was carried out in a high-temperature oven according to the temperature profile shown in Figure S1.

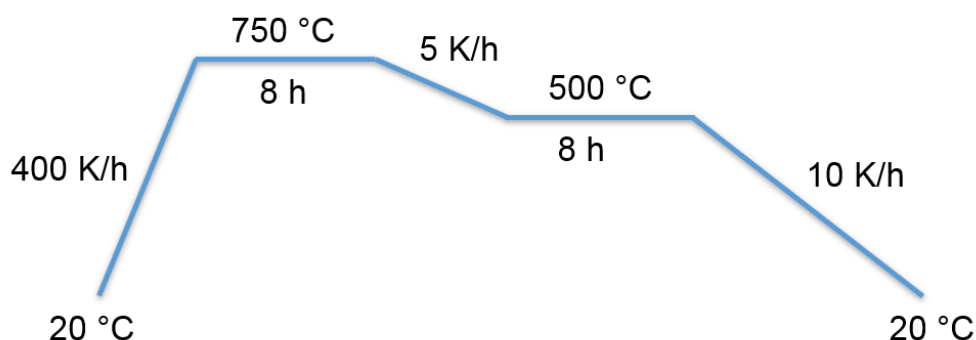


Figure S1. Oven temperature profile for the synthesis of **1** from crude “K₂GeAs₂”.

2. Supplementary Crystal Structure Figures

Figure S2 illustrates the coordination environment of the two crystallographically independent K atoms in compound **1**.

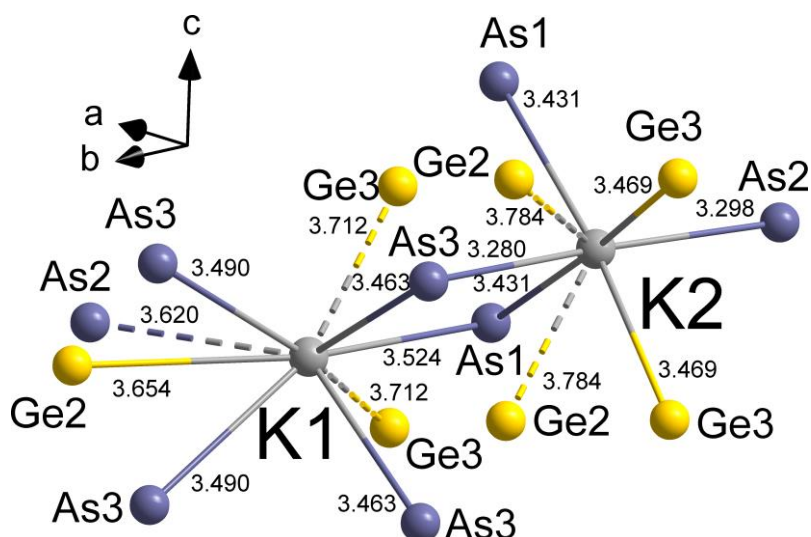


Figure S2. Environment of the two crystallographically independent K⁺ cations in **1**. Solid lines indicate nearest neighbors, dashed lines indicate neighbors at slightly longer distances.

3. Micro-X-Ray Fluorescence Spectroscopy (μ -XRF)

Results of the measurement of single crystals of **1** are summarized in Table S1. Figure S3 shows the measured spectra for **1** along with the results of the deconvolution algorithm. The data for **1** was collected on freshly mounted crystals that were immersed in a thin protective coating of non-drying high viscosity oil (21 cSt).

Table S1. μ -XRF Data of **1.**

Element	Element wt. %	Weight % err. (1 sigma)	Atom %	Element ratio observed	Element ratio calc.
K – K	14.66	0.05	24.49	1.96	2
Ge – K	41.15	0.14	37.00	2.96	3
As – K	44.19	0.16	38.51	3.08	3
Total	100.00		100.00	8.00	8

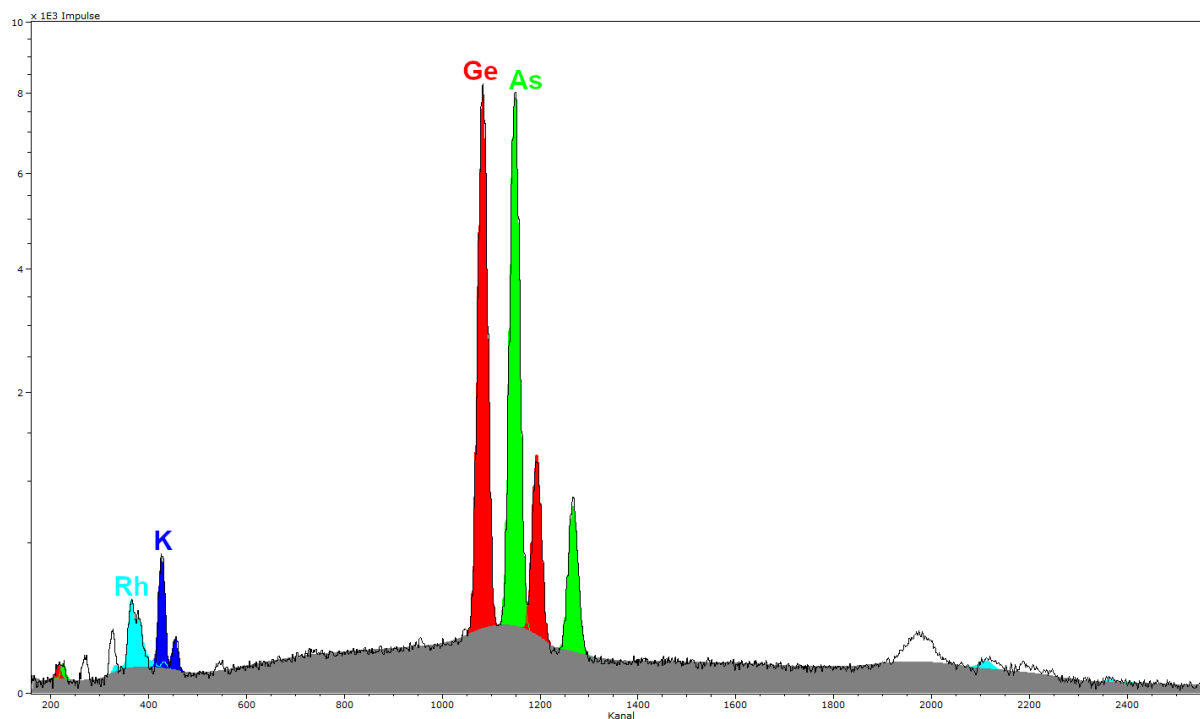


Figure S3. μ -XRF spectrum of **1 (line) with the results of the deconvolution algorithm (solid, colored). Colors are used as follows: K (blue), Ge (red), As (green). Note that the intensity is displayed on a square root scale to allow for a better visibility of small features in the spectrum.**

4. Thermogravimetric Analysis (TA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Figure S4 shows the thermoanalysis data for a ground sample of the solid of the nominal composition “K₂GeAs₂”.

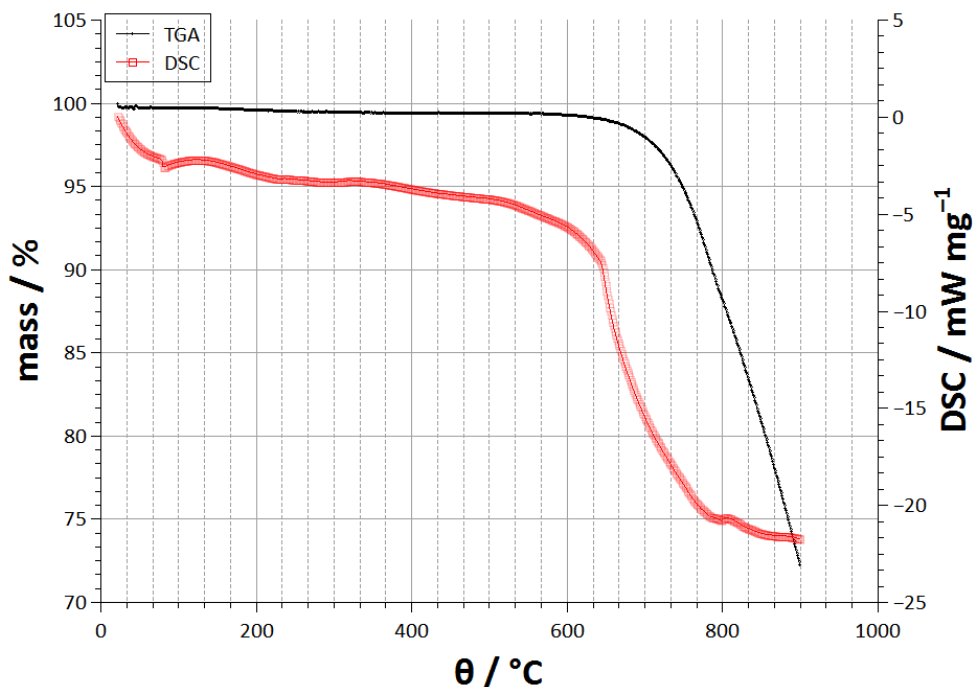


Figure S4. TGA/DSC-measurement of a powdered mixture of composition “K₂GeAs₂”.

5. Powder X-Ray Diffraction

Figure S5 illustrates the crude mixture of crystalline solid compounds that are present in the as-prepared mixture of the nominal composition “K₂GeAs₂” prior to annealing. A comparison of the measured diffractogram with the simulated one suggests that the presence of **1** in this mixture is unlikely. The latter presence of compound **1** (red line, simulated) would be easily identified by the distinct pattern in the 2θ range of 8°–14°, which is not visible in the measured diffractogram (black line). Some reflections are observed close to the expected ones, yet a systematic offset of the calculated and measured reflections cannot be observed (see inset in Figure S5), suggesting that the diffractogram stems from another, yet unidentified solid.

In Figure S6, the diffraction pattern of the raw product (black line) is compared to the simulated diffraction pattern of compound **1** (red line) and of all ternary or binary solids and elements in the K/Ge/As system, of which single-crystal data have been reported (blue lines): K₂GeAs₂, KGe₃As₃, K₄Ge₉, K₃As₇, K₃As₁₁, GeAs, GeAs₂, K, Ge, As. While it is anticipated that the as-prepared sample is a mixture of compounds, none of the known diffraction patterns seems to be present in the measured ones. We assume that the unidentified compound is metastable and formed under kinetic control.

Figure S7 shows the measured diffraction patterns in comparison with the simulated one for compound 1. The sample did undergo some amorphization while grinding. We applied a background correction with manually set anchor points due to bumps in the dataset occurring from the amorphization and to accommodate for the background of the capillary. The increasing shift of reflection position with higher angles is due to the change of the lattice parameters caused by different temperatures used for the single-crystal and powder X-ray diffraction measurements.

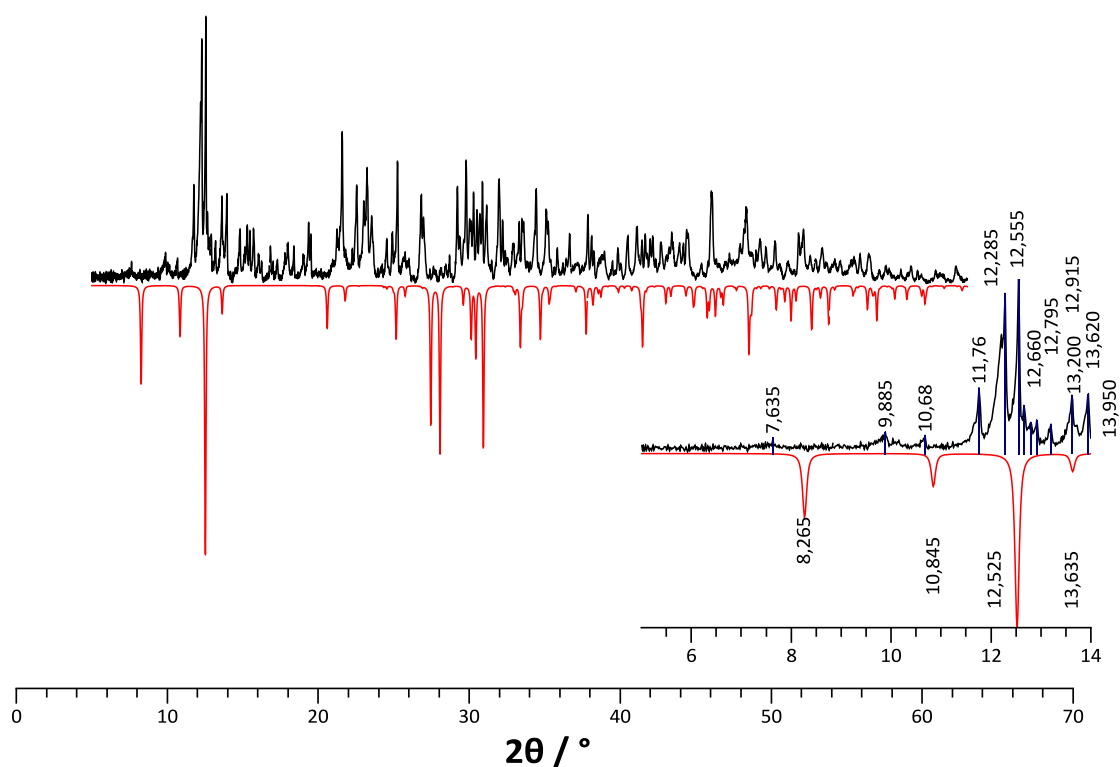


Figure S5. Diffraction pattern of the as-prepared sample of the nominal composition “ K_2GeAs_2 ” fused using an oxygen/methane torch (black line) and its comparison to the simulated diffraction pattern of compound 1 (simulated from single-crystal data). Inset: close-up of the 2θ range of 6° – 14° .

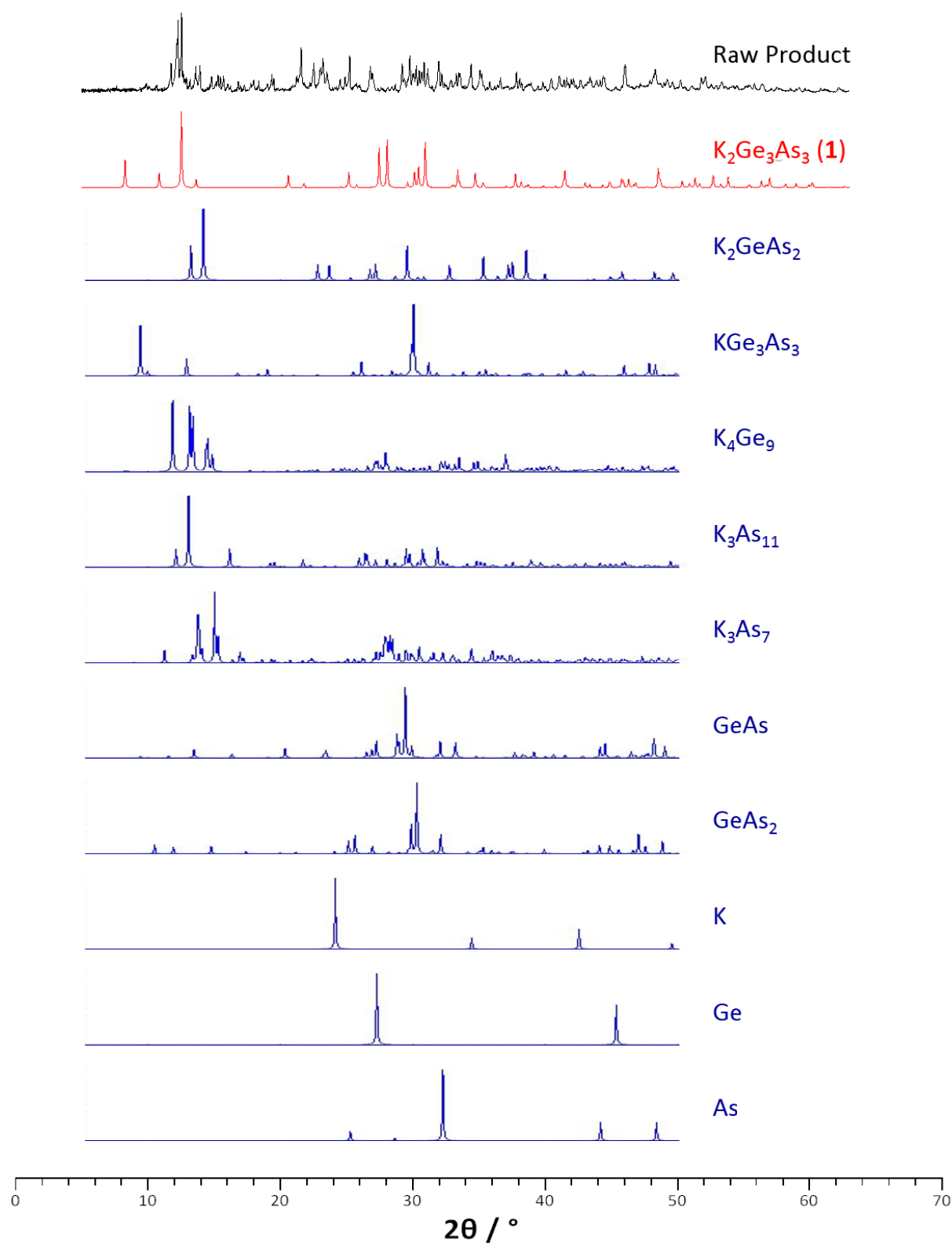


Figure S6. Comparison of the diffraction pattern of the raw product (black line) to the simulated diffraction pattern of compound 1 (red line) and of the all known, ternary or binary solids and elements (blue lines) in the K/Ge/As system: K_2GeAs_2 , KGe_3As_3 , K_4Ge_9 , K_3As_7 , K_3As_{11} , $GeAs$, $GeAs_2$, K, Ge, As. References to the known compounds are provided in the main document.

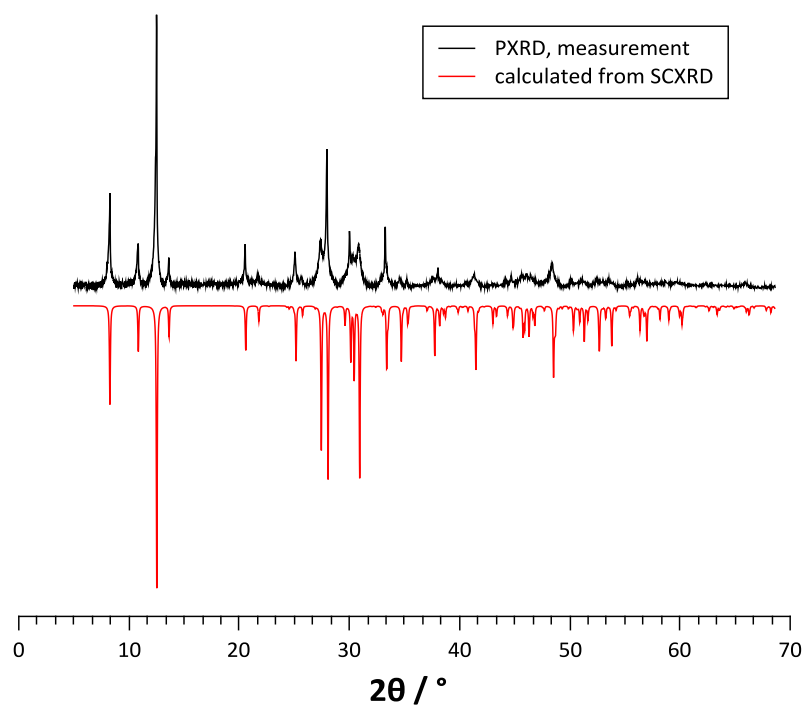


Figure S7. Comparison of the measured (black line) and simulated (red line) diffraction pattern of **1**. The increasing shift of reflection position with higher angles is due to the change of the lattice parameters caused by different temperatures used for the single-crystal and powder X-ray diffraction measurements. The pronounced peak asymmetry is caused by the used slit collimator as well as by the detector system.

6. Structure and Energetics of the Alternate Structural Modification

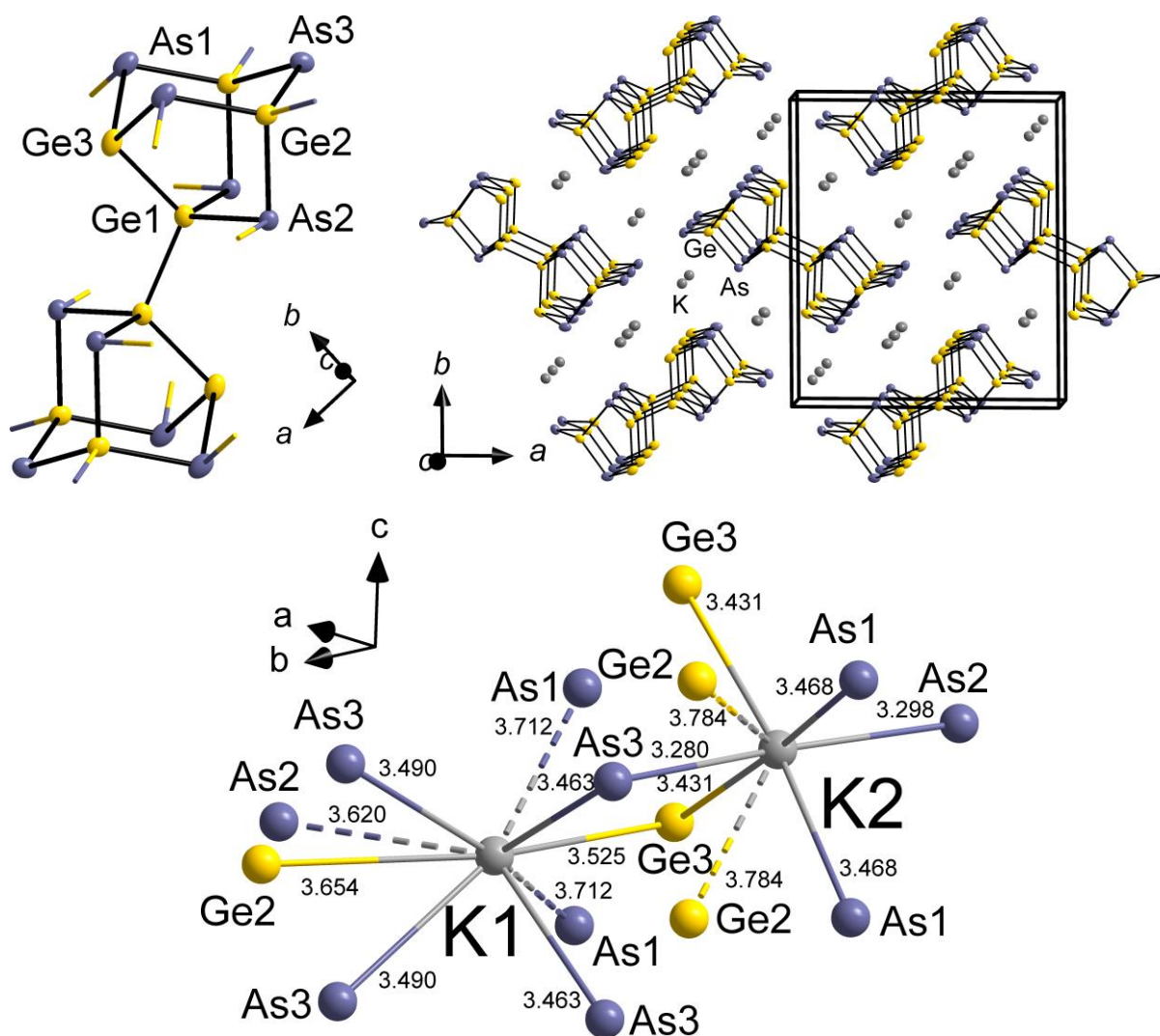


Figure S8: Alternative assignment of atomic positions in the crystal structure of 1, analogous to Figure 2 in the main document. Top left: close-up of the secondary building unit of the anionic strand-like substructure, comprised of two Ge–Ge-linked noradamantane-like cages. The positions of As1 and Ge3 are swapped in comparison to the original description. Top right: view of a section of the crystal structure, viewed approximately along the *c* axis. Bottom: Environment of the two crystallographically independent K⁺ cations. Solid lines indicate nearest neighbors, dashed lines indicate neighbors at slightly longer distances.

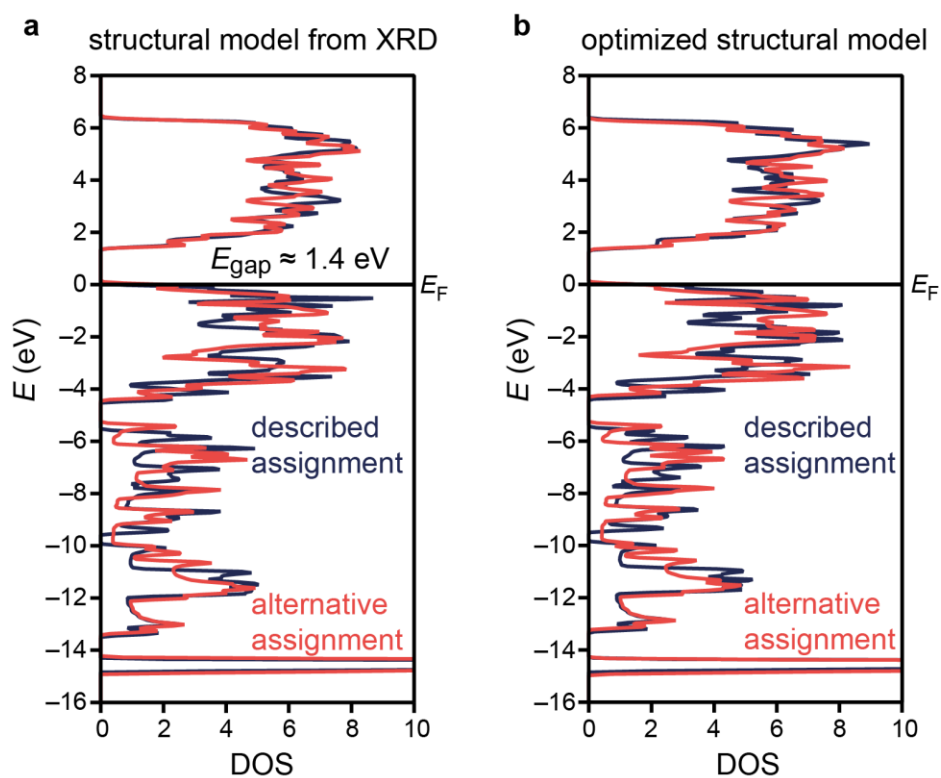


Figure S9: Comparison of the total DOS for both assignments of Ge and As positions, as described in the main document (desc, deep blue curve) and alternatively given in Figure S8 (alt, red curve). Results are shown for static calculations using structural models obtained from the XRD data (a) and full structural optimizations (b) of these models.

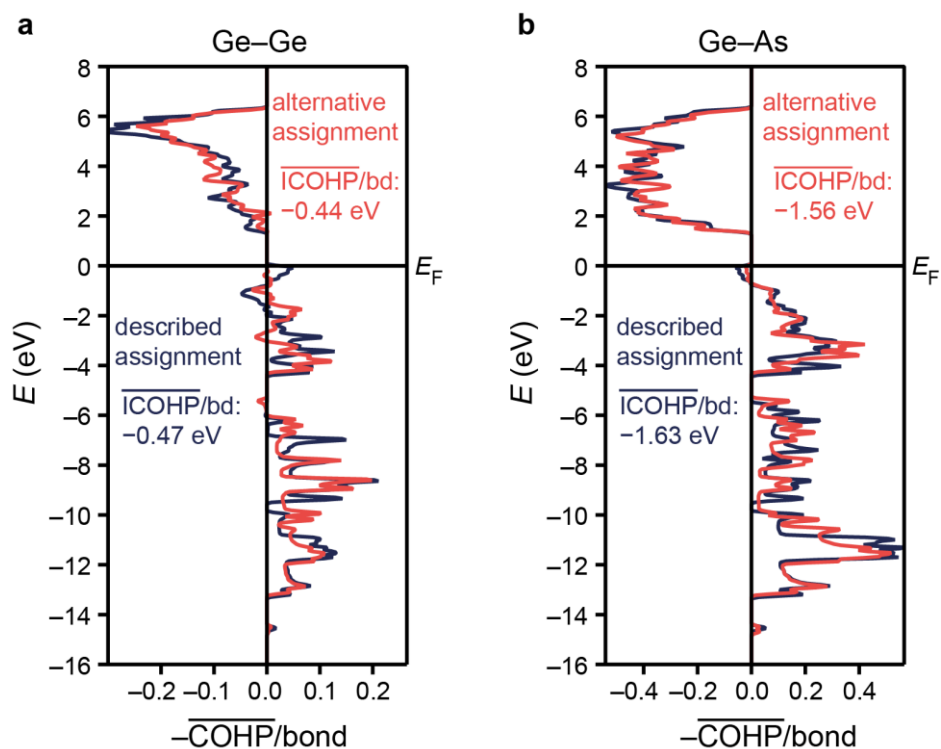


Figure S10: Comparison of COHP curves of the two most significant interactions, homoatomic Ge-Ge (a) and the dominant heteroatomic Ge-As interaction (b), each for the described and alternative assignments of Ge and As positions, as in Figure S9. The average integrated COHP (ICOHP) values per bond are given as well.

Table S2: Total DFT energies E_{tot} in eV for the described structure of 1 (desc) and for the structure with alternative Ge and As position assignment (alt), as shown in Figure S8. Energies are given for both the structural models as obtained from XRD (static) and after full structural optimization. Energy differences are also given in kJ/mol.

System	E_{tot} (eV)	ΔE_{tot} (desc-alt) (eV)	ΔE_{tot} (desc-alt) (kJ/mol)
desc (static)	-127.475	≈ -0.01	≈ -0.9
alt (static)	-127.466		
desc (optimized)	-128.183	≈ -0.015	≈ -1.5
alt (optimized)	-128.168		

Table S3: Averaged integrated COHP (ICOHP) values per bond for all interactions for the optimized desc and alt structures, as previously defined. The first two interactions are also shown in Figure S10.

Interaction	ICOHP/bond _{desc} (eV)	ICOHP/bond _{alt} (eV)
Ge-Ge	-0.47	-0.44
Ge-As	-1.63	-1.56
Ge-K	-0.11	-0.12
As-As	-0.02	-0.02
As-K	-0.28	-0.25
K-K	-0.10	-0.10

7. Diffuse Reflectance Data

Diffuse reflectance data was converted into $F(R)$ using the Kubelka-Munk function (K-M)

$$F(R) = \frac{k}{s} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}}$$

where k is the K-M absorption coefficient, R_{∞} is the diffuse reflection, and s is the K-M scattering coefficient.^[1,2] Tauc plots were generated by plotting

$$(F(R) \cdot h\nu)^{1/\gamma}$$

as a function of the photon energy $h\nu$. The power coefficient might be $\gamma = 1/2$, $2/3$, 2 or 3, depending on the nature of the transition, which corresponds to direct allowed, direct forbidden, indirect allowed or indirect forbidden transitions, respectively. E_g is estimated from the intercept with the x axis of the linear fit from the corresponding region.^[3]

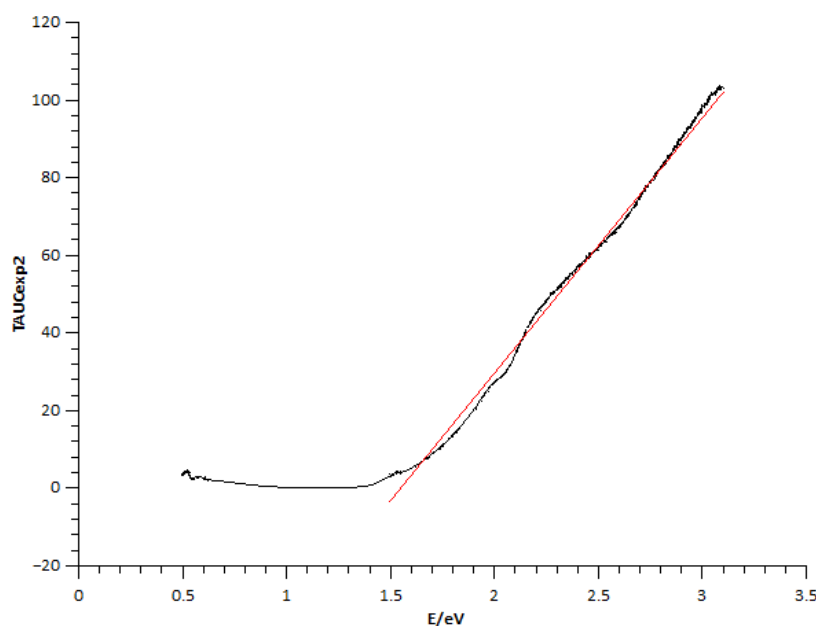


Figure S11: Tauc plot of the optical absorption of compound 1, plotted with gamma set to 0.5.

The data shown in Figure S11 indicate a direct allowed band gap, as a linear graph is obtained for $\gamma = 0.5$. The band gap determined from this graph (1.5 eV) is in reasonable agreement with experimental and theoretical data (1.4 eV, Figure 5 in the main document), albeit slightly larger. The theoretical data suggest an indirect transition owing to a very slight offset of the k vector for the positions of the valence band maximum (VBmax) and conduction band minimum (CBmin) in the band structure (Figure 6a in the main document). However, the magnitude of this offset is very small and may be within the margin of error, possibly due to the choice of the k -point path through the Brillouin zone and the corresponding k -point density along said path.

8. References for the Supporting Information

- [1] Kubelka, P.; Munk, F. Z. Ein Beitrag Zur Optik Der Farbanstriche. *Tech. Phys.* **1931**, *12*, 593–601.
- [2] Murphy, A. B. Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **2007**, *91*, 1326-1337.
- [3] Tauc, R.; Grigorovici, Vancu, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *Phys. Stat. Sol.* **1966**, *15*, 627-637.

D Zusatzinformationen der Manuskripte

Inhalt

D.1 $[\text{K}_2\text{Zn}_{20}\text{Bi}_{16}]^{6-}$: Stabilizing a Metalloid Zn_{12} Unit within a Polymetalide Environment Seiten 162-171

D.2 $[\text{Th}@\text{Bi}_{12}]^{4-}$: How 5f Orbitals Control Intermetalloid Cluster Formation Seiten 172-186

Atomkoordinaten und anisotrope Auslenkungsparameter aus den Kristallstrukturen der in 4.1-4.4 besprochenen Verbindungen sind aufgrund der Fülle an Daten in elektronischer Form auf CD der Arbeit beigelegt.

Supporting Information

[K₂Zn₂₀Bi₁₆]⁶⁻: Stabilizing a Metalloid {Zn₁₂} Unit within a Polymetalide Environment

Armin Eulenstein,^{1, 2} Patrick Bügel,³ Werner Massa,¹ Florian Weigend,^{3*} and Stefanie Dehnen^{1,2*}

¹ Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Str. 4, D-35032 Marburg, Germany.

² Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften (WZMW), Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Str. 6, D-35032 Marburg, Germany.

³ Institute of Nanotechnology, Karlsruhe Institute of Technology, Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, D-76344 Eggenstein Leopoldshafen, Germany.

Contents:

1. *Single Crystal X-Ray Diffraction (SCXD)*
2. *Energy Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy*
3. *Electrospray Ionization Mass Spectrometry (ESI-MS)*
4. *Quantum Chemical Investigations of the {Zn₁₂}^q Unit in **1a***
5. *Quantum Chemical Investigations of the Cation Coordination in **1a***

1. Single Crystal X-Ray Diffraction

Fig. S1 shows single crystals of compound **1**, indicating its needle-like habitus. The thin, highly-absorbing needles showed very weak diffraction intensities, which rapidly decrease with the diffraction angle. Several attempts have been made on a Bruker Quest device with MoK α radiation, and on a Stoe Stadivari diffractometer using a CuK α microfocus source. Best data were obtained with the Cu radiation, despite the higher absorption effect. A careful numerical absorption correction was performed based on measured and optimized crystal faces (Stoe XSHAPE). The structure was solved in space group *Pmmn* with direct methods.¹⁾ Attempts to describe the structure in the lower space group *Pmn*2₁ did not lead to any improvement. The heavy atoms of the anion cluster and the K atoms could be localized and refined with anisotropic displacement parameters without any problems.²⁾ Their unusually large, but reasonable values suppose high dynamics in the structure – in accordance with the problems encountered during this analysis: this is most probably the reason why the cryptate ligands at K3 and K4 (on a mirror plane) could not be localized. Moreover, the presence of en and/or toluene solvent molecules cannot be excluded. However, as crystal of **1** are not stable in the X-ray beam for a long enough time, it was not possible to determine potential atomic positions of solvent molecules. Therefore, when referring to **1**, we use the verified formula, [K(crypt-222)]₆[K₂Zn₂₀Bi₁₆], keeping in mind that solvent molecules might be present in voids between anions and cations.

In order to reduce impairment of the refinement of the interesting anion cluster by the incomplete model, the influence of these parts was detracted from the data by the back-Fourier-transform method.³⁾ Thus, the formula of the refined model does not correspond to the real composition of the crystal.

Data of the single-crystal X-ray diffraction experiment, structure solution and refinement are provided in Table S1.

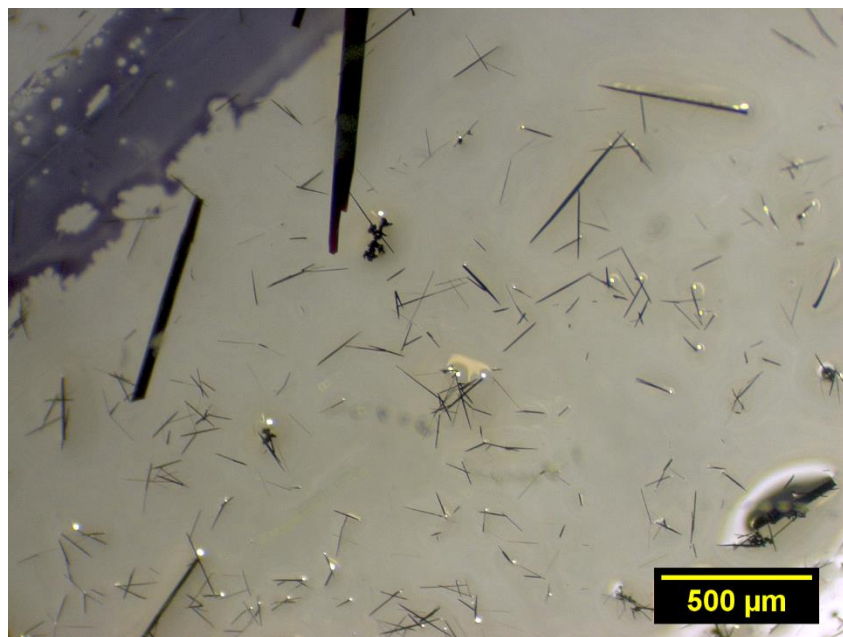


Figure S1. Light-microscopic picture of crystals of compound **1**.

Table S1. Crystal data and details of the structure determination of [K(crypt-222)]₆[K₂Zn₂₀Bi₁₆] (1).

empirical formula ¹⁾	Bi ₁₆ K ₂ Zn ₂₀
probable formula ²⁾	C ₁₄₄ H ₂₈₈ Bi ₁₆ K ₈ N ₁₆ O ₄₈ Zn ₂₀
formula weight [g mol ⁻¹] ²⁾	7975.77
crystal color, shape	needle, black
crystal dimensions [mm]	0.27×0.12×0.09
crystal system	orthorhombic
space group	<i>Pmmn</i>
<i>a</i> [Å]	33.0011(11)
<i>b</i> [Å]	21.5972(9)
<i>c</i> [Å]	14.3006(4)
<i>V</i> [Å ³]	10192.5(6)
<i>Z</i> , ρ_{calc} [g cm ⁻³]	2
μ (MoK α) [mm ⁻¹] ²⁾	31.009
absorption correction type	Gaussian
2 θ range [°]	6.18 – 130.18
index ranges	–27> <i>h</i> >38, –25> <i>k</i> >25, –13> <i>l</i> >16
total reflns	65055
unique reflns [<i>R</i> _{int}]	9119
obs. reflns [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	4410
Parameters	117
<i>wR</i> ₂ (all data)/ <i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.2170/0.0732
GooF (all data)	1.113
max peak/hole, [e Å ⁻³]	1.906/–0.948

¹⁾ refined model after back-Fourier-transform of the ligand and solvent areas

²⁾ with *crypt* ligands, excluding possible *en* and/or *tol* molecules

Fig. S2 shows two unit cells of the structure with surroundings. The large transparent spheres indicate the approximate space required by the [K(crypt-222)]⁺ cations. The [K₂Bi₁₆Zn₂₀]⁶⁻ anions are in the channels of a distorted honeycomb-like packing of the cations. Each anion is surrounded by 8 cations with closer distances of 4×10.37 and 4×10.43 Å to the center of the inner Zn₄ square, and 10 cations with distances of 12.00 Å (2x) and 12.44 Å (8x).

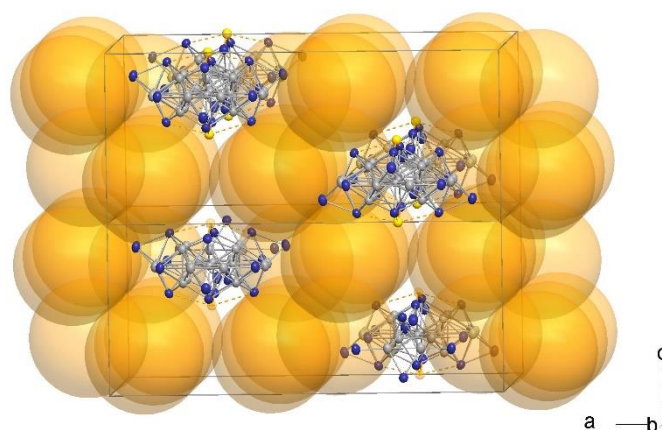


Fig. S2. Unit cell of the modeled section of 1. Transparent spheres indicate the approximate positions of the [K(crypt-222)]⁺ cations.

2. Energy Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy

Results of the measurement of freshly mounted single crystals of **1** (Fig. S3) are shown in Fig. S4, which presents the spectrum, and summarized in Table S2.

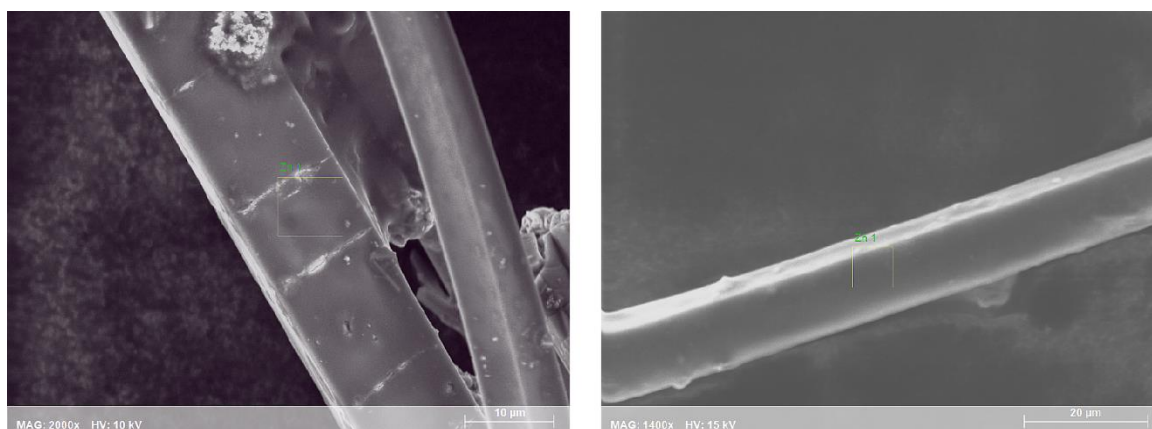


Fig. S3. SEM images of crystals of **1**.

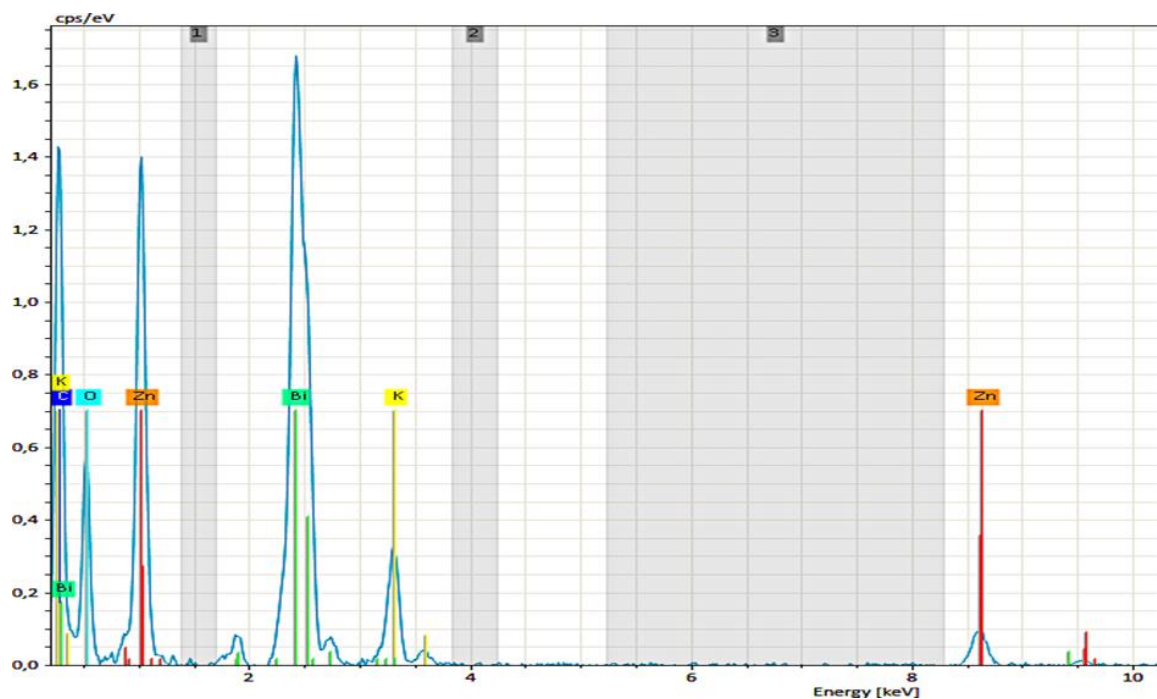


Fig. S4. EDX spectrum of **1** (line). Colors are used as follows: K (yellow), Zn (orange), Bi (green), O (turquoise) background (gray). The presence of Ga could not be detected.

Table S2. EDX data of $[\text{K}(\text{crypt-222})]_6[\text{K}_2\text{Zn}_{20}\text{Bi}_{16}]$ (**1**).

Element	Element wt. %	Weight % err. (1 σ)	Atom %	Atom ratio obs.	Atom ratio calc.
K – K	7.32	0.21	20.45	9.00	9
Zn – L	27.12	0.80	45.29	19.93	20
Bi – M	65.56	1.70	34.26	15.07	16
Total	99.99		100.00	44	44

3. Electrospray Ionization Mass Spectrometry (ESI-MS)

Fig. S5 shows the overview ESI-mass spectrum recorded on a fresh DFM solution of single crystals of compound **1**.

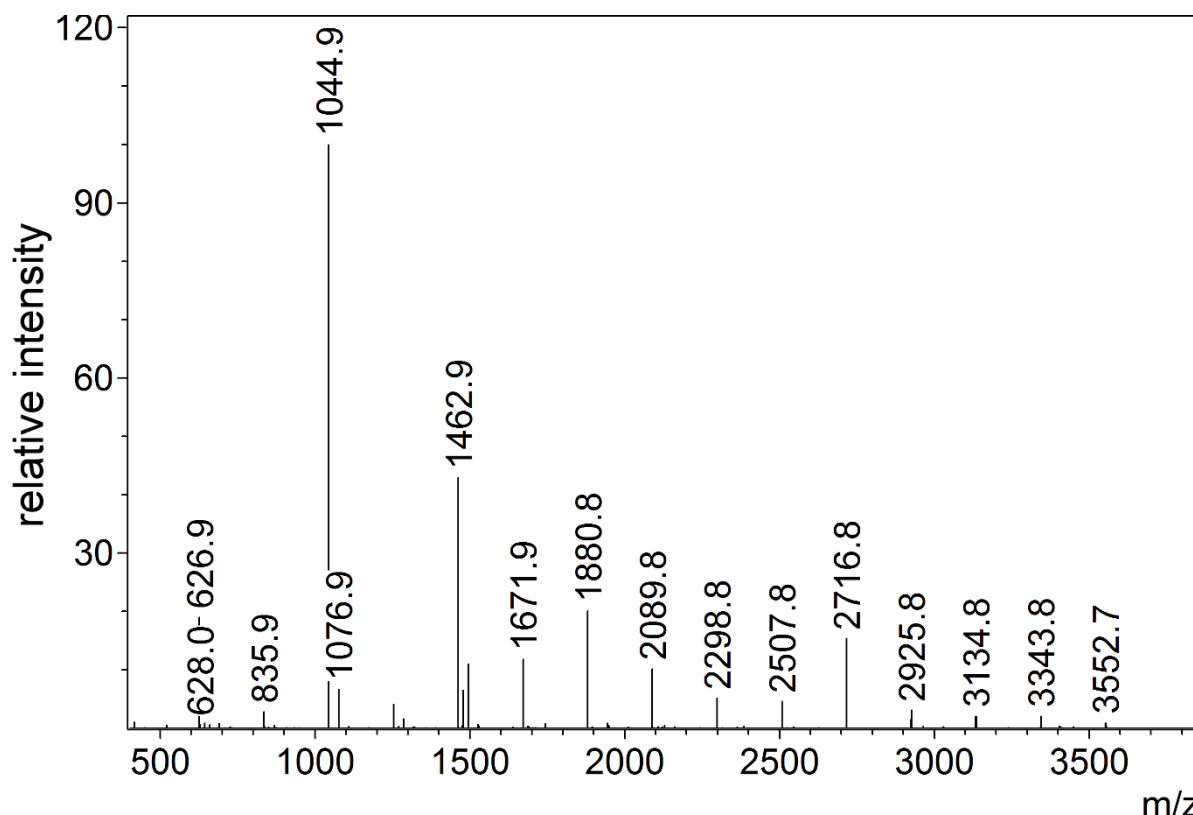


Fig. S5. ESI(-) mass spectrum of crystals of **1**, dissolved in DMF. The shown spectrum is the average of data accumulated over the range of 450 – 4000 m/z, where most signals of interest are found. Each labeled peak corresponds to a ion of the composition Bi_x . Signals were found for $x = 3-5$; 7-17, in addition the protonated species Bi_3H is present (626.9 m/z).

Since the FT-MS device used is only capable of detecting ions with masses of up to 4000 m/z, it was foreseen that the entire cluster anion in **1** would not be detected in the normal monocharged fashion. The detection of higher-charged versions (with half, third, etc. m/z values) was not excluded, but still not expected owing to the high charge of the original cluster. However, we performed the study to be informed about the fragmentation pattern under ESI-MS conditions.

In agreement with the distinct immiscibility of the atoms in the bulk solids, the cluster seems to segregate into the different element types under ESI-MS conditions. For this, we did not detect any mixed-metallic Zn_xBi_y fragments, but observed species with up to 17 Bi atoms instead. This indicates that reactive fragments of the cluster are formed in situ, also due to the high negative charge, and seem to stabilize rapidly by aggregation. Fig. S6 show the corresponding sections of the ESI mass spectra.

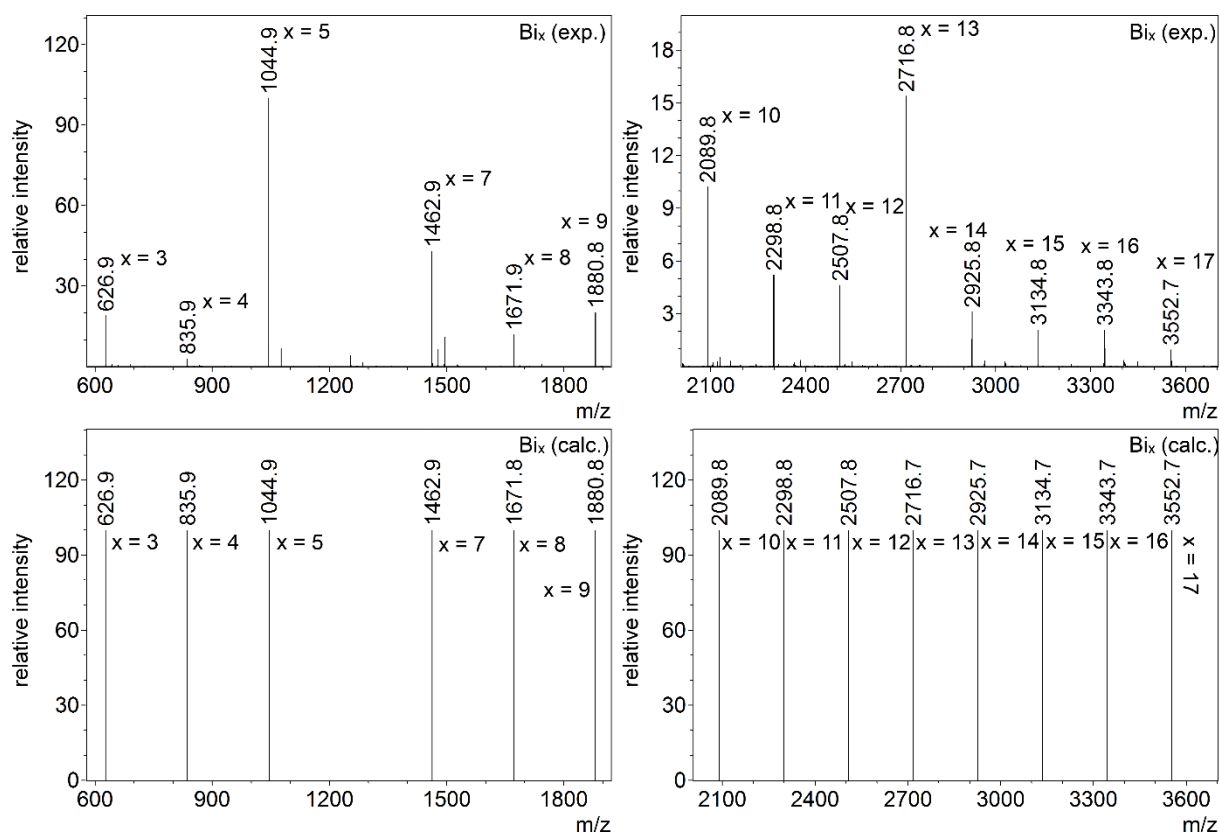


Fig. S6. ESI(-) mass spectra of crystals of **1**, dissolved in DMF. Shown are details of the spectrum in figure S5 with a comparison of calculated (bottom) and experimentally observed Bi_x -species.

4. Quantum Chemical Investigations of the $\{\text{Zn}_{12}\}^q$ Unit in **1a**

The isolated $\{\text{Zn}_{21}\}^q$ unit was calculated with total charges of $q = 0, +2$, and $+6$. The geometry optimizations in D_{2d} symmetry revealed two isomeric local minimum structures for all three charges, with different total energies. **Fig. S7** gives an overview of the six optimized cluster structures, thereby indicating NPA and Mulliken charges and relative energies.

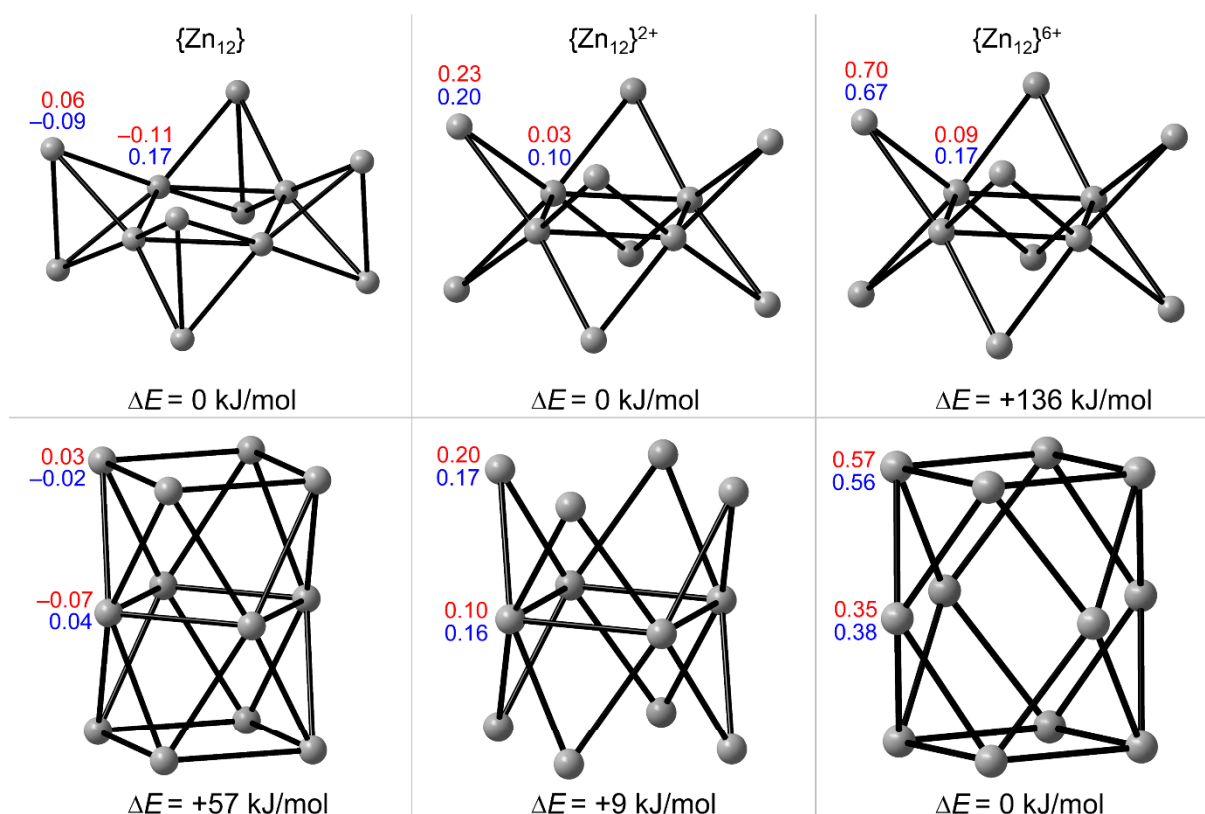


Fig. S7. Calculated structures, relative energies, and partial charges of two local minimum isomers of $\{\text{Zn}_{12}\}^q$, with $q = 0$ (left), $+2$ (center), and $+6$ (right). Relative energies are given with respect to the more favorable isomer. Partial charges were determined by natural population analyses (NPA, red values) and Mulliken population analyses (blue values).

5. Quantum Chemical Investigations of the Cation Coordination in 1a

Exchange reactions were calculated to get insight in the interaction strength between the coordinating pnictogen sites and the coordinated cation in the cluster anion **1a** and modifications of it.

Table S3 and **Table S4** list the total energies of modified cluster anions with the indicated replacements. The respective reactions that follow from differences of these total energies, according to equations S1 – S7 are given in Tables S4 – S7.

Table S3. Total energies (in Hartree) of calculated clusters of the composition $[\text{AZn}_{10}\text{E}_{16}]^{q-}$, with **A** being the two coordinated cations and **E** being the involved type of pnictogen element.

A	2 K	2 Ba	2 La	2 Th
E				
Bi	−40218.40274517	−39069.51357442	−39081.52685652	−39833.04812135
Sb	−40627.77070975	−39478.87944342	−39490.88055291	−40242.39192682
As	−72554.09703642	−71405.22707353	−71417.23615558	−72168.74334788

Table S4. Total energies (in Hartree) of calculated clusters of the composition $[AZn_{10}E_{16}]^{q-}$, with **A** being the *single* coordinated cation and **E** being the involved type of pnictogen element. The sum of energies of 16 (isolated) **E** atoms are given in the last column. The two rows to the bottom list total energies of crypt-222 and 18-crown-6 complexes of the **A** cations, $[A(\text{crypt-222})]^{q+}$ or $[A(18\text{-crown-6})]^{q+}$.

A	K	Ba	La	Th	–	16×A
Bi	–39618.56766523	–39044.12953531	–39050.15728665	–39425.97005899	–39018.70969291	–3432.6365607136
Sb	–40027.93447478	–39453.49566353	–39459.51821675	–39835.32959322	–39428.09195636	–3841.7906642336
As	–71954.25083383	–71379.82506917	–71385.85771728	–71761.67570061	–71354.39540917	–35767.800755712
crypt	–1867.496629061	–1293.069833068	–1299.064035584	–1674.807562576	–1267.592033717	–
crown	–1522.326986764	–947.8909547836	–953.8594387540	–1329.573416891	–922.4439886509	–

Table S5 lists the reaction energies of the following replacement reaction (S1) of the pnictogen atom in the cluster anions with “A” representing *one or two* coordinated cation(s):

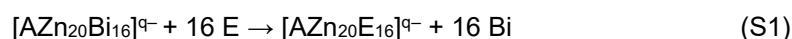


Table S5. Reaction energies of the exchange reaction S1, with “A” representing *one or two* coordinated cation(s) and **E** being the involved type of pnictogen element. The last column provides corrected numbers upon consideration of the differences in atomization energies (Bi: 207 kJ/mol, Sb 262 kJ/mol, As 302 kJ/mol $\rightarrow \Delta E_{\text{atom, (Bi} \rightarrow \text{Sb)}} = 16 \times 55 \text{ kJ/mol} = 880 \text{ kJ/mol}$, $\Delta E_{\text{atom, (Bi} \rightarrow \text{As)}} = 16 \times 95 \text{ kJ/mol} = 1520 \text{ kJ/mol}$).

E	A	ΔE (kJ/mol)	ΔE considering $\Delta E_{\text{atom, (Bi} \rightarrow \text{E})}$ (kJ/mol)
Sb	2 K	–561	319
Sb	2 Ba	–56	324
Sb	2 La	–524	356
Sb	2 Th	–498	382
Sb	K	–558	322
Sb	Ba	–557	323
Sb	La	–543	337
Sb	Th	–539	341
Sb	–	–599	281
As	2 K	–1392	128
As	2 Ba	–1442	78
As	2 La	–1431	89
As	2 Th	–1394	126
As	K	–1362	158
As	Ba	–1395	125
As	La	–1408	112
As	Th	–1412	108
As	–	–1369	151

Table S6 lists the reaction energies of the following exchange reactions (S2 and S3) between different clusters:



Table S6. Reaction energies of the exchange reactions S2 and S3, with A being the type of coordinated cation(s) and E being the involved type of pnictogen element.

E	A	ΔE_{S2} (kJ/mol)	ΔE_{S3} (kJ/mol)
Sb	K	-3	+41
Sb	Ba	+1	+42
Sb	La	+19	+56
Sb	Th	+41	+60
As	K	-29	+7
As	Ba	-47	-26
As	La	-23	-39
As	Th	+27	-52

Table S7 lists the reaction energies of the following exchange reactions (S4 and S5) between a cluster and crypt-222 (corresponding to equations (1) and (2) in the main document):

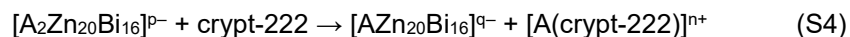


Table S7. Reaction energies of the exchange reactions S4 and S5, with A being the type of coordinated cation(s) and E being the involved type of pnictogen element.

E	A	ΔE_{S4} (kJ/mol)	ΔE_{S5} (kJ/mol)
Bi	K	-182	-122
Bi	Ba	-246	-152
Bi	La	-269	-64
Bi	Th	-360	+117
Sb	K	-179	-163
Sb	Ba	-247	-194
Sb	La	-288	-120
Sb	Th	-402	+58
As	K	-153	-129
As	Ba	-199	-126
As	La	-246	-25
As	Th	-388	+170

Table S8 lists the reaction energies of the following exchange reactions (S6 and S7) between a cluster and 18-crown-6 (corresponding to equations (3) and (4) in the main document):

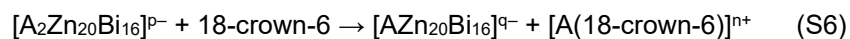


Table S8. Reaction energies of the exchange reactions S4 and S5, with A being the type of coordinated cation(s) and E being the involved type of pnictogen element.

E	A	ΔE_{S6} (kJ/mol)	ΔE_{S7} (kJ/mol)
Bi	K	−126	−66
Bi	Ba	−165	−71
Bi	La	−120	+84
Bi	Th	−134	+343
Sb	K	−123	−106
Sb	Ba	−166	−114
Sb	La	−139	+28
Sb	Th	−176	+284
As	K	−97	−72
As	Ba	−118	−45
As	La	−97	+123
As	Th	−162	+396

6. References for the supporting information

- 1) SHELXS-2013, G. M. Sheldrick, Acta Cryst. **A64** (2008) 112-122
- 2) SHELXL-2018, G. M. Sheldrick, Acta Cryst. **C71** (2015) 3-8
- 3) PLATON SQUEEZE, A. L. Spek, Acta Cryst. **C71** (2015) 9-18

Supporting Information

[Th@Bi₁₂]⁴⁻: How 5f Orbitals Control Intermetalloid Cluster Formation

Armin R. Eulenstein,^{†,§} Niels Lichtenberger,^{†,§} Robert J. Wilson,[†] Stefan Rudel,[†] Florian Kraus,[†] Rodolphe Clérac,^{‡,◇} Florian Weigend,^⓪ and Stefanie Dehnen^{*,†}

[†] Fachbereich Chemie und Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften (WZMW), Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, 35043 Marburg, Germany.

[‡] CNRS, CRPP, UPR 8641, F-33600 Pessac, France.

[◇] Univ. Bordeaux, CRPP, UPR 8641, F-33600 Pessac, France.

^⓪ Institut für Nanotechnologie, Karlsruher Institut für Technologie, Hermann-von-Helmholtz Platz 1, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany.

Contents

1. Synthesis Details	3
1.1. General	3
1.2 Preparation of [ThCp [#] ₃ Cl] (1)	3
1.3 Preparation of [K(crypt-222)] ₄ [Th@Bi ₁₂]·tol·2en (4) from K ₅ Ga ₂ Bi ₄ and [ThCp [#] ₃ Cl]... 3	
1.4 Preparation of [K(crypt-222)] ₃ [Th@Tl ₂ Bi ₁₁]·tol (2) & [K(crypt-222)] ₃ [Th@Pb ₄ Bi ₉] (3) and [K(crypt-222)] ₄ [Th@Bi ₁₂]·tol·2en (4) from A and [ThCp [#] ₃].	4
1.5. Powder X-ray diffractometry of precursor [ThCp [#] ₃ Cl].....	4
2. Single Crystal X-ray Diffraction	5
2.1. General	5
2.2. Details of the Structure Determinations	7
2.2.1. Structure Determination of [K(crypt-222)] ₄ [Th@Bi ₁₂]·tol·2en (4).....	7
3. Micro-X-ray Fluorescence Spectroscopy (μ-XFS)	9
4. Electrospray Ionization Mass Spectrometry	11
4.1. Methods.....	11
4.2. Mass spectrum of [K(crypt-222)] ₄ [Th@Bi ₁₂]·tol·2en (4)	11
4.3. Mass spectrum of [K(crypt-222)] ₃ [Th@Tl ₂ Bi ₁₁]·tol (4)	11
5. Magnetic Measurements	13
5.1. Methods.....	13
5.2. Magnetic Measurement of Compound 4.....	13
6. Quantum Chemical Investigations	14
6.1. Methods.....	14
7. References for the Supporting Information.....	14

1. Synthesis Details

1.1. General

Precursor compounds **A** – **D** were prepared according to literature procedures.^{[TiBi3], [Pb2Bi2], [GaBi3]} Compound **E** was prepared according to a modified literature procedure,^[ThCp#3] in which the crude product from the preparation of **1** was directly reduced with an excess of KC₈ in THF at room temperature without an intermediate isolation of **1**. All solvents were dried and purified according to common laboratory procedures prior to use. All reactions were carried out using standard Schlenk and glovebox techniques. **CAUTION!** All thorium isotopes are radioactive and precautions should be taken to avoid contaminations and the spread of free-flowing solids. Crypt-222¹ (Merck) was dried *in vacuo* for at least 18 hours. [K(crypt-222)]₂(GaBi₃)·en² and KPbBi³ were prepared according to the literature procedures. [Th(C₅Me₄H)₃Cl] (**A**, C₅Me₄H is denoted as Cp[#] in the following)⁵ was prepared according to a modified literature procedure wherein [ThCp[#]₃Cl]⁶ was synthesized from ThCl₄⁷ by metathesis with KCp[#] in THF. Purity of the highly crystalline [ThCp[#]₃Cl] was confirmed by powder X-ray diffraction (Section 1.2). A phase with a nominal composition “K₂Tl₁Bi₃” was synthesized by combining K, Tl, and Bi in stoichiometric amounts in a niobium ampoule. The ampoule was then sealed by arc-welding and was placed in an oven. Upon extraction of the resultant phase with en/crypt-222, [K(crypt-222)]₂(TlBi₃)·0.5en was obtained in crystalline form after removal of the solvent.⁸ A similar procedure has been applied to yield crystalline [K(crypt-222)]₂(GaBi₃)·en and [K(crypt-222)]₂(Pb₂Bi₂)·by employing solid mixtures of the nominal composition K₅Ga₂Bi₄ resp. KPbBi. Samples were shielded from ambient light throughout cluster syntheses.

1.2 Preparation of [ThCp[#]₃Cl] (**1**)

3.065 g (8.20 mmol) of ThCl₄ and 4.009 g (25.01 mmol) of KCp[#] were suspended in 300 mL cold thf and the suspension was allowed to warm up. After several hours of boiling under reflux the now beige suspension was set to cool and settle. Removal of the solvent yielded 8.351 g of crude product from the reaction. Using a soxhlet apparatus, this solid was extracted with petroleum ether to yield 1.421 g (2.252 mmol; 27%) of **1**.

1.3 Preparation of [K(crypt-222)]₄[Th@Bi₁₂]·tol·2en (**4**) from K₅Ga₂Bi₄ and [ThCp[#]₃Cl].

70 mg (0.060 mmol) of K₅Ga₂Bi₄, 113 mg (0.30 mmol) of crypt-222 and 19 mg (0.030 mmol) of [ThCp[#]₃Cl] were combined in a Schlenk tube and dissolved in en (4 mL). The reaction mixture was allowed to stir for 2 hours. The resulting intense green solution was filtered through a standard glass frit, carefully layered with toluene (5 mL), and stored for crystallization at 5 °C. After 10 days, thin prisms of compound **4** formed at the wall of the Schlenk tube in appr. 20% yield.

1.4 Preparation of $[\text{K}(\text{crypt-222})]_3[\text{Th}@\text{Tl}_2\text{Bi}_{11}]\cdot\text{tol}$ (**2**) & $[\text{K}(\text{crypt-222})]_3[\text{Th}@\text{Pb}_4\text{Bi}_9]$ (**3**) and $[\text{K}(\text{crypt-222})]_4[\text{Th}@\text{Bi}_{12}]\cdot\text{tol}\cdot 2\text{en}$ (**4**) from **A** and $[\text{ThCp}^\#_3]$.

200 mg (0.118 mmol) of **A** and 37 mg (0.59 mmol) of **1** were combined in a Schlenk tube and dissolved in en (5 mL). The reaction mixture was allowed to stir for 4 hours. The resulting gold brown solution was filtered through a standard glass frit, carefully layered with toluene (5 mL) or thf, and stored for crystallization at 5 °C. After 10 days, thin prisms of compound **2** formed at the wall of the Schlenk tube in appr. 80% yield. For **3**, the same procedure was used but employing 224 mg (0.13 mmol) of **B**, and 20 mg (0.03 mmol) of **1** (**3** is obtained as a minor product in between crystals of **B** and $[\text{K}(\text{crypt-222})]_2(\text{Pb}_7\text{Bi}_2)\cdot\text{en}$ (CCDC-no. 884847) in appr. 5% yield.

As noted above, the same procedure can be used to prepare **4** starting from **C** and $[\text{ThCp}^\#_3]$ using the outlined protocol but using 200 mg (0.126 mmol) of **C** and 37.5 mg (0.063 mmol) of $[\text{ThCp}^\#_3]$.

1.5. Powder X-ray diffractometry of precursor $[\text{ThCp}^\#_3\text{Cl}]$

Powder X-ray diffraction patterns of $[\text{ThCp}^\#_3\text{Cl}]$ were measured on a Stoe StadiMP diffractometer system equipped with a Mythen 1K silicon strip detector and a Cu- K_α ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) radiation source. The small colourless $[\text{ThCp}^\#_3\text{Cl}]$ crystals were filled into a 0.6 mm mark tube which was then sealed air-tight with soft wax. The tube was then mounted onto the goniometer head using wax (horizontal setup) and rotated throughout the measurement. Figure S1 shows the measured diffraction pattern in comparison with the simulated one for $[\text{ThCp}^\#_3\text{Br}]$ with the scattering factors for Cl instead of Br.

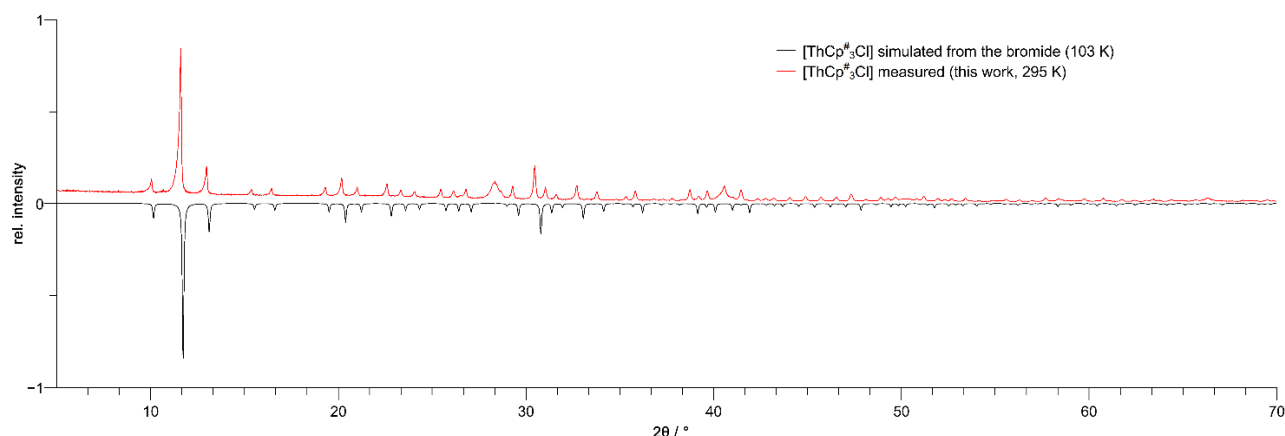


Figure S1. Comparison of the measured (red line) and simulated (black line) diffraction pattern of the prepared [ThCp[#]₃Cl]. The increasing shift of reflection position with higher angles is due to the change of the lattice parameters caused by different temperatures used at the single-crystal and powder X-ray diffraction measurements.

2. Single Crystal X-ray Diffraction

2.1. General

The data for the X-ray structural analyses were collected at $T = 100(2)$ K with Cu-K α -radiation ($\lambda = 1.5406$ Å) on a CCD detector system Stoe StadiVari. Structure **4** was solved by direct methods (SHELXS-2013).⁹ For **2** and **3** the models were developed from isostructural compounds. The refinement was done by full-matrix-least-squares methods against F^2 with the program SHELXL-2013.¹⁰ All hydrogen atoms were kept riding on calculated positions with isotropic displacement parameters $U = 1.2 U_{eq}$ (or $1.5 U_{eq}$ for methyl groups) of the bonding partners. Crystallographic data for the three structures reported in this paper have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Center as supplementary publications nos. CCDC- (**2**), CCDC- (**3**), CCDC- (**4**). The crystal data and experimental parameters of the structure determinations are collected in Table S1.

Table S1. Crystal data and details of the structure determinations of 1 - 4.

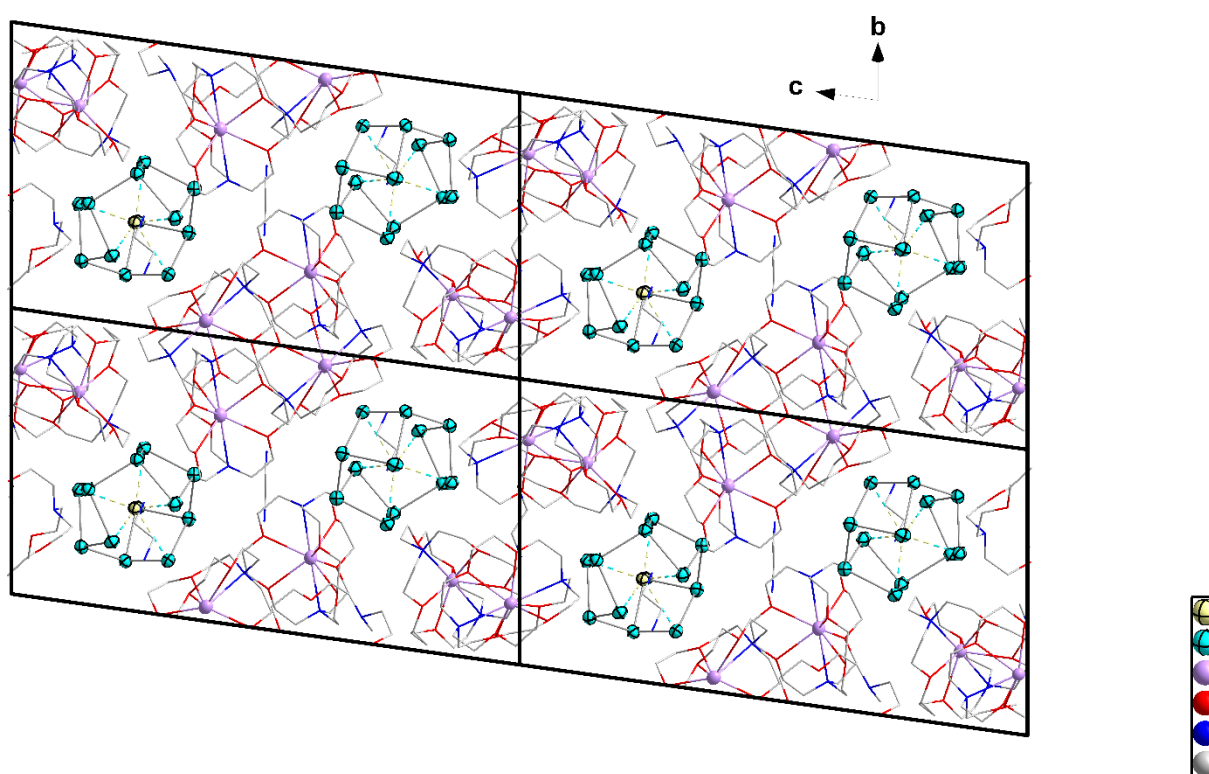
Compound	2	3	4
----------	---	---	---

empirical formula	C ₆₁ H ₁₁₆ N ₆ O ₁₈ K ₃ Tl ₂ Bi ₁₁	C ₅₄ H ₁₀₈ N ₆ O ₁₈ K ₃ Pb ₄ Bi ₉	C ₇₂ H _{144.5} Bi ₁₂ K ₄ N ₈ O ₂₄ Th
	Th	Th	
formula weight [g mol ⁻¹]	4186.35	4188.42	4257.50
crystal color, shape	black, block	black, block	black, prism
crystal size [mm ³]	0.15x0.16x0.010	0.12x0.10x0.08	0.17×0.09×0.015
crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic
space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	14.6434(1)	14.6443(9)	14.5025(2)
<i>b</i> [Å]	21.801(2)	21.9652(14)	16.4157(2)
<i>c</i> [Å]	16.3934(2)	16.4564(10)	27.2255(4)
α [°]			81.1720(10)
β [°]	107.135(1)	107.776(4)	86.0500(10)
γ [°]			67.1600(10)
<i>V</i> [Å ³]	5001.15(9)	5040.7(6)	5902.27(15)
<i>Z</i> , ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1	1	2, 2.540
μ [mm ⁻¹]	(Cu _{Kα}) 49.336	(Mo _{Kα}) 23.163	(C _{Kα}) 40.064
absorption correction	numerical		
type		numerical	numerical
θ range [°]	2.60 - 52.4	2.60 - 42.00	2.95 - 67.99
total reflns	150785	23508	203764
unique reflns/ [<i>R</i> _{int}]	10213/ 0.127	5602/ 0.107	21352/ 0.0725
obs. Reflns [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	8059	4194	14810
Parameters	237	88	1171
<i>wR</i> ₂ (all data)/ <i>R</i> ₁	0.2881		
[<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]		0.4196/ 0.1301	0.2128/ 0.0725
GooF (all data)	1.08	1.68	1.02
max peak/hole [e Å ⁻³]	7.98/ -4.77	5.47/ -3.68	4.35/ -3.66

2.2. Details of the Structure Determinations

2.2.1. Structure Determination of $[\text{K}(\text{crypt-222})]_4[\text{Th}@\text{Bi}_{12}]\cdot\text{tol}\cdot 2\text{en}$ (**4**)

The structure of **1** could be solved using direct methods (SHELXS-2013) in the centrosymmetric triclinic space group $P\bar{1}$. It revealed one independent $[\text{Th}@\text{Bi}_{12}]^{4-}$ anion (Fig. S3) with pseudo-symmetry D_{3h} . The structure of the 12-atom cluster anions can be described as assembly of three butterfly-like Bi_4 rings (folding angles $40.040(22) - 41.420(20)^\circ$) connected by short Bi–Bi bonds in the "equatorial" plane (appr. plane of projection in Fig. S3). The Bi–Bi distances split into three classes: shortest are the bridging bonds between two "equatorial" Bi_A (see Figure 1 in the main document) atoms



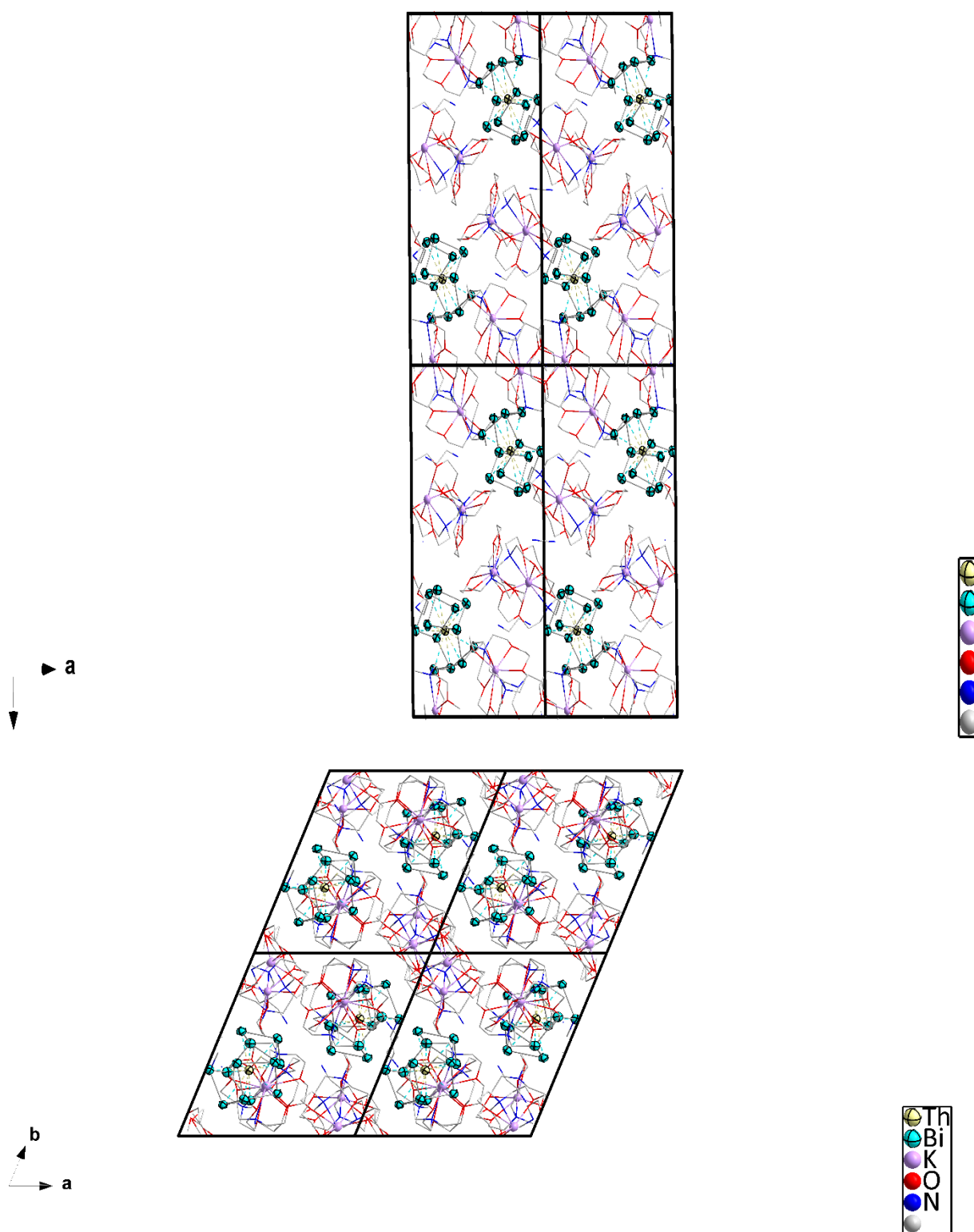


Figure S2. Fraction of the crystal structure of compound 4. H atoms omitted. Views are along the crystallographic a , b , and c directions (top to bottom).

3. Micro-X-ray Fluorescence Spectroscopy (μ -XFS)

All μ -XFS measurements were performed with a Bruker M4 Tornado, equipped with a Rh-target X-ray tube and a silicon drift detector. The emitted fluorescence photons are detected with an acquisition time of 100 s. Quantification of the elements is achieved through deconvolution of the spectra. Results are summarized in Table S6. The data for **4** was collected on the same crystal from which single crystal X-ray diffraction data was collected. Several measurements produced unreasonably large values for the % K. We believe that accumulation of K at the crystal surface upon exposure to air is responsible for the anomalous results. This has been observed regularly for very sensitive compounds.

Table S6. μ -XFS analysis of 4 (K, Bi, Th).

[K(crypt-222)] ₄ [Th@Bi ₁₂]-tol·2en (4)					
Element	Element wt %	Weight % err. (1 sigma)	Atom %	Atom % calc.	Absolute deviation.
K-K	8.72	0.01	37.85	23.53	+14.32%
Bi-L	88.58	0.01	58.91	70.59	-11,68%
Th-L	2.71	0.01	3.24	5.88	-2,64
Total	100.01		100.00	100.00	

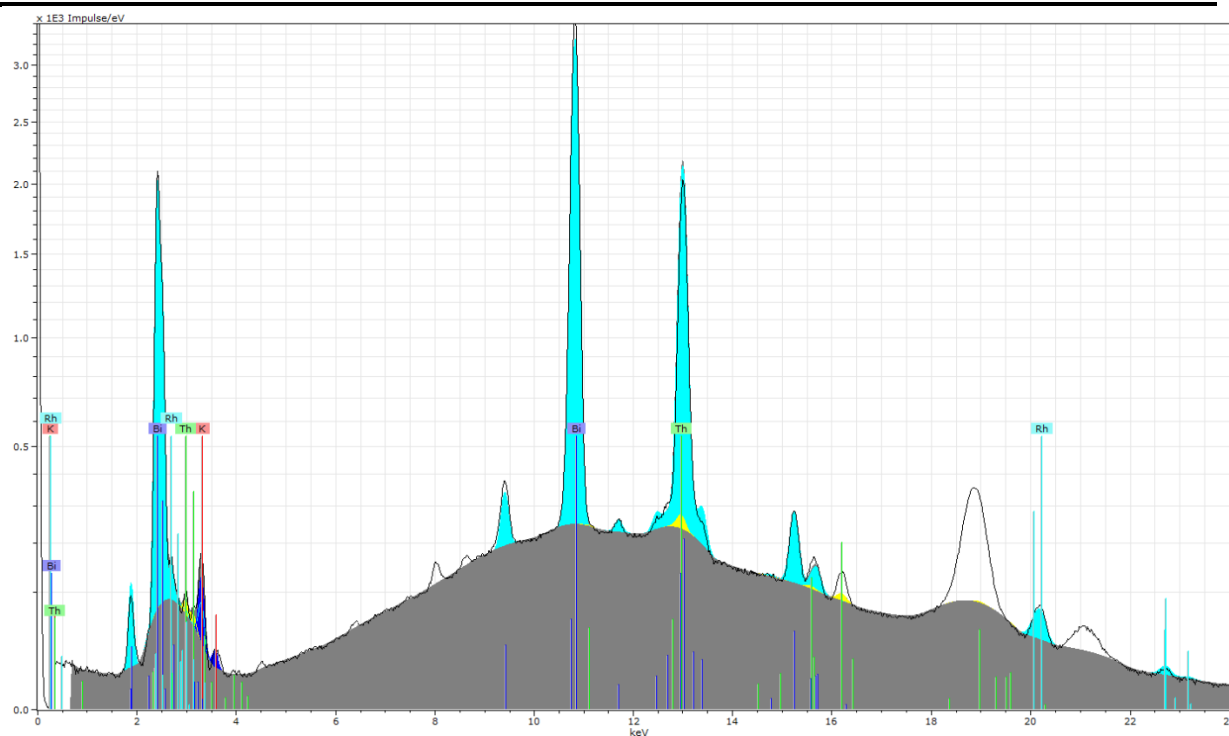


Figure S3. μ -XF spectrum of 2 (line) with the results of the deconvolution algorithm (solid, colored). Colors are used as follows: K (blue), Bi (turquoise), Th (yellow). Note, that the intensity is displayed on a square root scale to allow for a better visibility of small features in the spectrum.

4. Electrospray Ionization Mass Spectrometry

4.1. Methods

All mass spectra were recorded with a Thermo Fischer Scientific Finnigan LTQ-FT spectrometer in negative ion mode. Single crystals of the compounds **2** – **4** were dissolved in freshly distilled DMF inside a glovebox. The solutions were ingested into the spectrometer with gastight 250 μ L Hamilton syringes by syringe pump infusion. All capillaries within the system were washed with dry DMF for 2 hours before and at least 10 minutes in between measurements to avoid decomposition reactions and consequent clogging.

4.2. Mass spectrum of $[\text{K}(\text{crypt-222})]_4[\text{Th}@\text{Bi}_{12}]\cdot\text{tol}\cdot 2\text{en}$ (**4**)

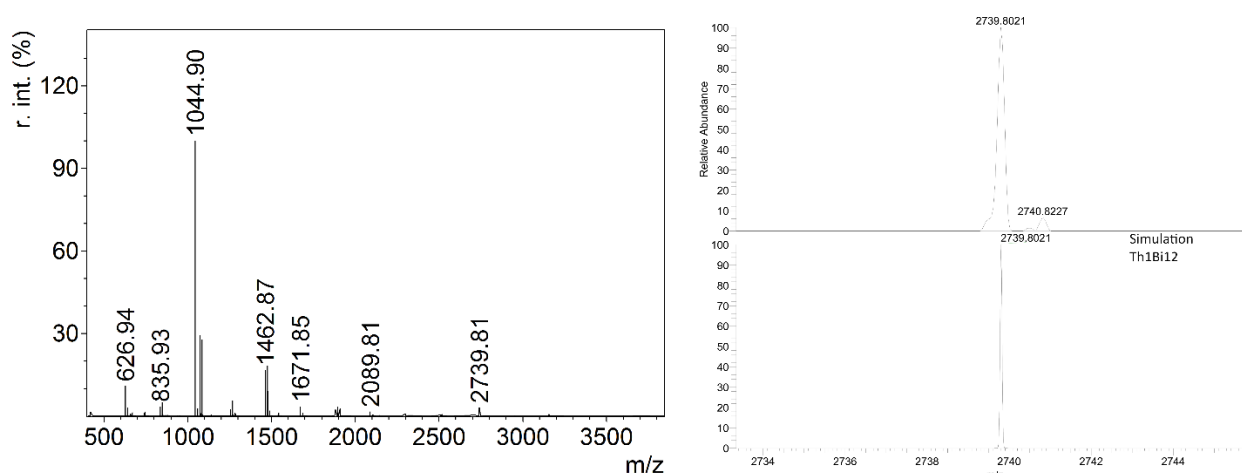
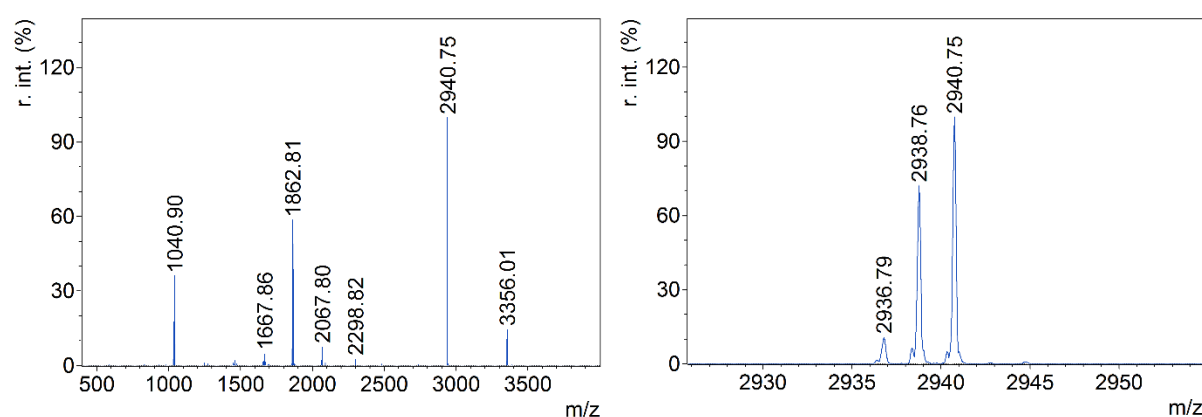


Figure S4. High resolution ESI mass spectrum in negative ion mode of a solution of **4** in DMF. Left: overview spectrum between 400 and 4000 m/z with the labeled peaks being polybismuth-fragments Bi_3 , Bi_5 , Bi_6 , Bi_7 , Bi_8 , Bi_{10} respectively ThBi_{12} in ascending order. Right: closeup of the peak of ThBi_{12} .

4.3. Mass spectrum of $[\text{K}(\text{crypt-222})]_3[\text{Th}@\text{Th}_2\text{Bi}_{11}]\cdot\text{tol}$ (**4**)



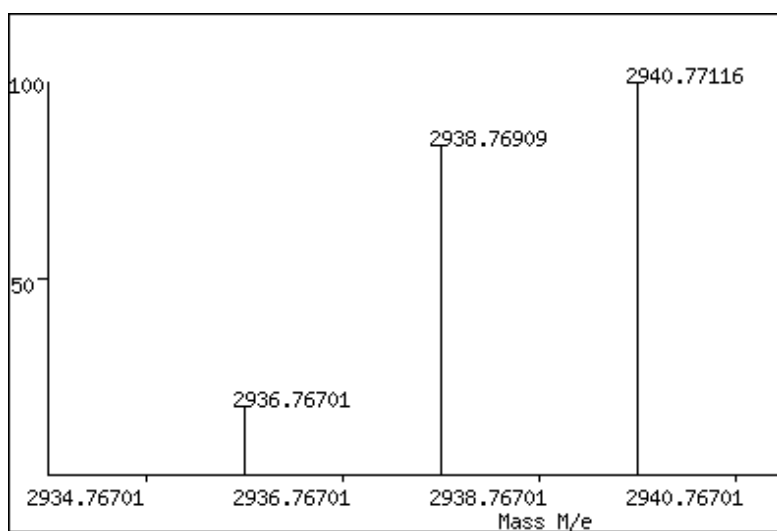


Figure S5. High resolution ESI mass spectrum in negative ion mode of a solution of **2** in DMF. Left: overview spectrum between 400 and 4000 m/z. Right: closeup of the peak of $\text{ThTl}_2\text{Bi}_{11}$. Bottom: simulation of the m/z pattern for $\text{ThTl}_2\text{Bi}_{11}$.

5. Magnetic Measurements

5.1. Methods

The magnetic measurements were carried out with the use of a Quantum Design MPMS-XL SQUID magnetometer and a PPMS-9 susceptometer. Measurements were performed on polycrystalline samples of **4** sealed in a polyethylene bag and prepared under nitrogen atmosphere. Prior to the experiments, the field-dependent magnetization was measured at 100 K in order to confirm the absence of any bulk ferromagnetic impurities. Ac susceptibility measurements were made with an oscillating field of 1 to 6 Oe with a frequency from 10 to 10000 Hz (PPMS). Above 1.8 K, the out-of-phase component of the ac susceptibility was systematically found to be zero even under dc field up to 1 T. The magnetic data were corrected for the sample holder and the intrinsic diamagnetic contributions

5.2. Magnetic Measurement of Compound **4**

As can be extrapolated from field dependent measurements (figure S6, left) the compound is diamagnetic with a susceptibility of about $-0.0017 \text{ cm}^3/\text{mol}$ (Batch A) and $-0.0035 \text{ cm}^3/\text{mol}$ (Batch B) which is close to the expected value of $-0.0023 \text{ cm}^3/\text{mol}$. The specimens are very clean in terms of paramagnetic species as can be extrapolated from χ/T plots (figure S6, right).

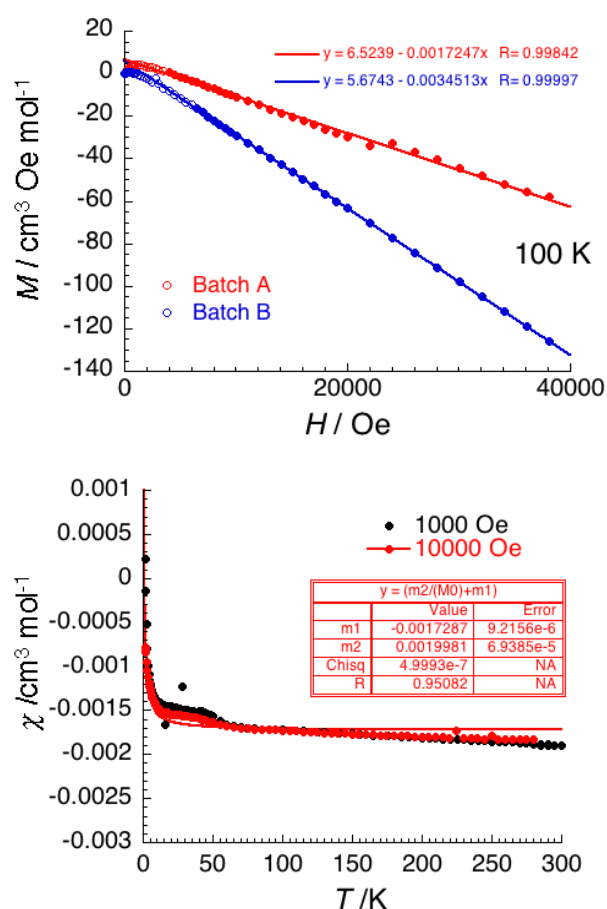


Figure S6. Left: field dependent magnetization measurements. Right: χ/T plot.

6. Quantum Chemical Investigations

6.1. Methods

Calculations were carried out with TURBOMOLE^{T1} using the PBE functional. For Th, an ECP-78^{T2} was used together with a triple zeta basis^{T2}, for Bi an ECP-60^{T3} also with a triple zeta basis.^{T4} The conductor-like screening model^{T5} was applied for charge compensation, orbital localization was carried out with the Boys procedure^{T6}, atomic charge contributions to molecular orbitals were calculated with a Mulliken population analysis.^{T7}

7. References for the Supporting Information

- (1) crypt-222: 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosane
 - (2) Xu, L.; Sevov, S. C. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5383.
 - (3) Ababei, R.; Heine, J.; Holynska, M.; Thiele, G.; Weinert, B.; Xie, X.; Weigend, F.; Dehnen, S. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11295.
 - (4) Conejo, M. D.; Parry, J. S.; Carmona, E.; Schultz, M.; Brennann, J. G.; Beshouri, S. M.; Andersen, R. A.; Rogers, R. D.; Coles, S.; Hursthouse, M. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3000.
 - (5) Cp[#]: 2,3,4,5-tetramethyl cyclopentadienyl
 - (6) Cloke, F. G. N.; Hawkes, S. A.; Hitchcock, P. B.; Scott, P. *Organometallics* **1994**, *13*, 2895.
 - (7) Rudel, S.; Kraus, F. *manuscript in preparation* **2016**.
 - (8) Lichtenberger, N. *Masters Thesis*, Philipps-Universität Marburg, **2013**.
 - (9) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr. A* **2008**, *64*, 112.
 - (10) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr. C* **2015**, *71*, 3.
- [GaBi3]: Xu, L.; Sevov, S. C. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5383-5389.
- [TlBi3]: Lichtenberger, N.; Spang, N.; Eichhöfer, A.; Dehnen, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 13253-13258.
- [Pb2Bi2]: Ababei, R.; Heine, J.; Hołyńska, M.; Thiele, G. Weinert, B. Xie, X.; Weigend, F.; Dehnen, S. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11295-11297.
- [ThCp#3]: Siladke, N. A.; Webster, C. L.; Walensky, J. R.; Takase, M. K.; Ziller, J. W.; Grant, D. J.; Gagliardi, L.; Evans, W. J. *Organometallics* **2013**, *32*, 6522-6531.
- [T1]: TURBOMOLE, Version 7.3. TURBOMOLE is a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH 1989-2007, TURBOMOLE GmbH since 2007, available via <https://www.turbomole.org>.
- [T2]: Moritz, A.; Cao, X.; Dolg, M. *Theor. Chem. Acc.* **2007**, *118*, 845-854.
- [T3]: Metz, B.; Stoll, H.; Dolg, M. J. *Chem. Phys.* **2000**, *113*, 2563-2569.
- [T4]: Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297-3305.

- [T5]: Klamt, A. & Schüürmann, G. J. *Chem. Soc., Perkin Trans.* **1993**, 2, 799-805.
- [T6]: Boys, S. F. *Rev. Mod. Phys.* **1960**, 32, 296-299.
- [T7]: Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.* **1955**, 23, 1833-1840.

E Genehmigungen zum Abdruck der Publikationen

Die Veröffentlichung „N. Lichtenberger, R. J. Wilson, A. R. Eulenstein, W. Massa, R. Clérac, F. Weigend, S. Dehnen, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9033–9036“ wurde als open-access-Artikel unter der ACS AuthorChoice-Lizenz publiziert:

ACS AuthorChoice - This is an open access article published under an ACS AuthorChoice License, which permits copying and redistribution of the article or any adaptations for non-commercial purposes.

Die Genehmigungen zur Verwendung der weiteren Publikationen in dieser Dissertationsschrift sind im Folgenden abgedruckt.



K₂Ge₃As₃: Fiberlike Crystals of a Narrow-Band-Gap Zintl Phase with a One-Dimensional Substructure $\infty 1\{(\text{Ge}_3\text{As}_3)_2-\}$

Author: Armin R. Eulenstein, Dimitri Bogdanovski, Hendrik Reinhardt, et al

Publication: Chemistry of Materials

Publisher: American Chemical Society

Date: Nov 1, 2019

Copyright © 2019, American Chemical Society

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.

[BACK](#)

[CLOSE WINDOW](#)

Ein Wort des Danks

Ohne den Einsatz einer Menge Leute wäre weder die Forschung die in den vorangegangenen Seiten vorgestellt wird noch diese Arbeit zustande gekommen.

Ich danke allen voran meiner Doktormutter Stefanie Dehnen für die Themenanregung doch mal „was mit Bismut“ zu machen, für Ihre stets für mich eingesetzte Zeit, das entgegengebrachte Vertrauen und die eingeräumten Freiheiten, ohne die diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre.

Herrn Martin Koch danke ich herzlich für die Übernahme des Zweitgutachtens. Ebenso Wolf-Christian Pilgrim für das bereitwillige Mitwirken an der Prüfungskommission.

Bastian Weinert für die Einführung in die sonderbare Welt der Zintl-Chemie und dafür, dass er stets ein offenes Ohr für mich hatte.

All meinen Kooperationspartnern im Besonderen Dimitri Bogdanovski, Hendrik Reinhardt, Vanessa Miß für die sehr bereitwillige Arbeit an „meinen“ Problemen. Mein spezieller Dank gilt Werner Massa und Florian Weigend die für mich unlösbare Probleme beackert haben.

Dem Zintl-Labor, allen voran Robert „the Bob“ Wilson und Niels Lichtenberger für die optimale Arbeitsumgebung und stets übermäßig vorhandene Kompetenz und Problemlösungsbereitschaft, ohne Euch wäre die Arbeit in dieser Form nicht fertig geworden. Auch den „neuen“ Laborpartnern Josefin Klippstein und Shangxin Wei für die gute Laune die sie stets versprüht haben ☺ Stephanie Göbeler-Scheuer für das jahrelange Teilen eines Schreibtischs und dass Du mein Chaos ertragen hast.

Den Labornachbarn, allen voran Carsten Donsbach für die unzähligen Tipps und Ideen und viel zu vielen Stunden Messzeit für mich. Ebenso Bertram Peters, der so manche meiner Proben in den Röntgenstrahl hielt. Isabell Nussbruch für gemütliche Frühstücksrunden, auch wenn ich meist nicht viel Zeit mitgebracht habe. Lukas Guggolz für die ungezählten, geduldig ertragenen Besuche. Ich kam immer nur wenn ich selbst nicht weiterkam, was es für ihn sicher nicht erträglicher gemacht hat.

Den Leuten hinter den Service-Abteilungen im Haus danke ich für das was sie ermöglicht haben. Besonders danke ich Radostan Riedel und Jan Bamberger für ihren Einsatz.

All meinen Vertiefungs- und Bachelorstudenten für ihren Beitrag und das sie es für eine gute Idee hielten mit mir zusammen zu arbeiten.

Allen die hier nicht aufgeführt sind, entschuldigt, Ihr seid nicht vergessen.